

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

**Desarrollo de un biorreactor anaerobio de membrana
cerámica de bajo consumo energético para el tratamiento de
aguas residuales e industriales de alta carga**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Luis Cortijo Garrido

Directores

**Ángeles Blanco Suárez
Carlos Negro Álvarez**

Madrid, 2018

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



*Desarrollo de un biorreactor anaerobio de membrana cerámica
de bajo consumo energético para el tratamiento de aguas
residuales industriales de alta carga.*

MEMORIA

*Que para optar al grado de Doctor por la
Universidad Complutense de Madrid en el programa de
Ingeniería Química presenta*

Luis Cortijo Garrido

2017

ÁNGELES BLANCO SUÁREZ PROFESORA TITULAR Y CARLOS NEGRO
ÁLVAREZ CATEDRÁTICO DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE
LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

INFORMAN,

Que el trabajo de investigación titulado “DESARROLLO DE UN BIORREACTOR ANAEROBIO DE MEMBRANA CERÁMICA DE BAJO CONSUMO ENERGÉTICO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES DE ALTA CARGA” ha sido realizado bajo su dirección en el Departamento de Ingeniería Química, dentro del Grupo de Investigación de Celulosa y Papel de la Universidad Complutense de Madrid, y constituye la memoria que presenta D. Luis Cortijo Garrido para optar al Grado de Doctor.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman la presente, en Madrid a 27 de marzo de 2017.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría dar mi más sincero agradecimiento a la profesora Ángeles Blanco y al catedrático Carlos Negro por su cuidadosa supervisión y su experta dirección que fueron de un valor incalculable para mí. También me gustaría incluir en estos agradecimientos a la profesora Daphne Hermosilla, que fue con quien inicie esta aventura y durante todo el tiempo ha sido una gran ayuda siempre que ha sido necesario. Tengo que reconocer que su apoyo y orientación han sido fundamentales para conseguir esta meta.

Debo dar las gracias a las empresas Aqualia, Likuid Nanotek y Macrosnacks por la oportunidad de realizar este gran proyecto con ellos. Especialmente tengo que agradecer a José Ramón Santiago, Elena Meabe y Jon Granado por su asistencia y ayuda que me han dado en todo momento. A todas las personas del departamento de limpieza y medioambiente de Macrosnacks, especialmente a Rosario Hernández, que me acogieron como uno más del grupo todo el tiempo que estuve con ellos.

A mis compañeras Noemi Merayo y Laura Blanco que fueron quienes me enseñaron cuando empecé a trabajar en el laboratorio y me han ayudado siempre que lo he necesitado. También agradecer a la empresa Holmen Paper Madrid por todos los proyectos que surgieron con su colaboración. Muy importante en toda la investigación la gran ayuda de Paz Andrés con las medidas de cromatografía en la E.T.S.I Montes y, la colaboración con el Centro de investigación biológicas (CSIC). Tengo que agradecer por el apoyo, consejos y momentos de descanso a todos los compañeros del Grupo de Celulosa y Papel: Prof. Julio Tijero, Prof. M^a Concepción Monte, Prof. Helena de la Fuente, Prof. Rubén Mirando, y Sara Gilarranz. También a Ana Balea, Cristina Campano, Antonio Tijero y Giovanni Lorenzon, que además de ayudarme en el trabajo, me hicieron pasar muy buenos ratos en la cafetería. Mención aparte se merecen Rocio, Mónica, Esperanza, Isabel, Patricio y Helen de los que me llevo una gran amistad y grandes momentos vividos juntos en la universidad.

Para terminar, los últimos y más importantes agradecimientos a Helen, no solo por su gran ayuda a lo largo de toda la experimentación y mientras escribía esta tesis, sino sobre todo por su amor todos estos años juntos. A mis amigos que tango han creído en mí y siempre he tenido su apoyo incondicional. A mi familia, mi madre Marisa, mi hermana Laura y mi padre Manuel que me animaron a empezar la tesis y me han apoyado a lo largo de todos estos años que ha durado, como siempre han hecho.

Esta tesis está dedicada a mi padre, Manuel Cortijo, gracias a él empecé a trabajar en este grupo, donde él hizo su tesis, y con su empeño empecé a trabajar en esta tesis. Estoy seguro que él tenía más ilusión que yo y que estará orgulloso de que lo haya conseguido.

CONTENIDO

Lista de abreviaturas	1
RESUMEN	3
EXTENDED ABSTRACT	7
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. AGUAS RESIDUALES EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA	16
1.1.1. Aguas residuales del procesado de maíz	19
1.1.2. Aumento de producción en fábrica de snacks: planteamiento del problema	23
1.2. TRATAMIENTO CONVENCIONAL DE AGUAS RESIDUALES EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA	24
1.2.1. Tratamiento físico-químico	26
1.2.2. Tratamiento biológico	27
1.3. DIGESTIÓN ANAEROBIA	30
1.3.1. Principios	32
1.3.2. Parámetros de operación	35
1.3.3. Tratamiento termófilo	38
1.3.4. Reactores	39
1.4. BIORREACTORES CON MEMBRANA	46
1.4.1. Configuraciones y membranas	48
1.4.2. Ensuciamiento de las membranas	52
1.4.3. Implementación industrial	60
1.5. BIORREACTORES CON MEMBRANA ANAEROBIOS	61
1.5.1. Biogás y aprovechamiento energético	65
1.5.2. Principales retos y oportunidades	66
2. OBJETIVO DEL ESTUDIO	69
3. CARACTERIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES	77
3.1. COMPOSICIÓN DEL AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL	80
3.2. MUESTRAS DE AGUA	81
3.2.1. Composición y preparación del agua residual sintética	81
3.3. FANGO ANAEROBIO	82
3.4. MÉTODOS ANALÍTICOS	83
3.4.1. Demanda química de oxígeno	83
3.4.2. Carbono orgánico total	84
3.4.3. Nitrato, fósforo y azufre	84
3.4.4. Alcalinidad	84
3.4.5. Ácidos grasos volátiles	85
3.4.6. Sólidos	85
4. PLANTA PILOTO A ESCALA DE LABORATORIO	87
4.1. EQUIPO	90
4.2. CONDICIONES DE OPERACIÓN	95

4.2.1.	Limpieza de membranas.....	96
4.3.	RESULTADOS CON AGUA SINTÉTICA.....	97
4.3.1.	Importancia en la puesta en marcha: alcalinidad vs. AGVs.....	97
4.3.2.	Degradación de la carga orgánica y calidad del permeado	99
4.3.3.	Producción y composición del biogás	103
4.4.	RESULTADOS CON AGUA INDUSTRIAL	105
4.4.1.	Influencia del cambio del sustrato	106
4.4.2.	Estudio energético	110
4.5.	SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS LIMITANTES.....	113
4.5.1.	Reducción de H ₂ S en el biogás.....	113
4.5.2.	Control de espumas en el digestor anaerobio	115
4.6.	RESULTADOS EN CONDICIONES TERMÓFILAS.....	116
4.7.	RENDIMIENTO DEL MÓDULO DE FILTRACIÓN	119
4.7.1.	Pruebas flux-step	120
4.7.2.	Rendimiento de las membranas	122
4.7.3.	Autopsia de las membranas	128
5.	PLANTA PRE-INDUSTRIAL.....	135
5.1.	EQUIPO	138
5.2.	CONDICIONES DE OPERACIÓN	143
5.2.1.	Limpieza de las membranas	144
5.3.	RENDIMIENTO DEL DIGESTOR ANAEROBIO	145
5.3.1.	Puesta en marcha y fallos técnicos	145
5.3.2.	Tratamiento biológico.....	148
5.3.3.	Producción y composición del biogás	151
5.3.4.	Comparativa con el sistema de laboratorio.....	155
5.4.	RENDIMIENTO DEL MÓDULO DE FILTRACIÓN	157
5.4.1.	Pruebas flux-step	157
5.4.2.	Filtración.....	160
5.4.3.	Comparación con el sistema de laboratorio.....	164
5.5.	ANÁLISIS ECONÓMICO.....	164
5.5.1.	Costes de operación del equipo BRMC-An	165
5.5.2.	Reducción costes en el sistema SBR	169
6.	CONCLUSIONES.....	173
7.	REFERENCIAS	181

Lista de abreviaturas

AGV	Ácidos grasos volátiles
BRM	Biorreactor con membrana
BRM-An	Biorreactor con membrana anaerobio
BRMC-An	Biorreactor con membrana cerámica anaerobio
BRM-Ex	Biorreactor con membranas externas
BRM-ExSum	Biorreactor con membranas externas sumergidas
BRM-Sum	Biorreactor con membranas sumergidas
COT	Carbono orgánico total
CV	Carga volumétrica (kgDQO/m ³ reactor)
DAF	Flotación por aire disuelto
DBO	Demanda biológica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
FA	Fangos activos
MF	Microfiltración
PMS	Productos microbianos solubles
PTM	Presión transmembrana
RBS	Reactores biológicos secuenciales
SPE	Sustancias poliméricas extracelulares
SS	Sólidos en suspensión
ST	Sólidos totales
TRH	Tiempo retención hidráulica
TRS	Tiempo de retención de sólidos
UASB	Reactores anaerobios de flujo ascendente
UF	Ultrafiltración
VFC	Velocidad de flujo cruzado
VLE	Valores límite de emisión

RESUMEN

La disponibilidad y calidad de las aguas se ha convertido en uno de los mayores problemas del sector industrial a nivel mundial. Por ello, en los últimos años se están realizando grandes esfuerzos en las industrias con el fin de alcanzar un uso sostenible del agua que incluya los nexos agua-energía-alimentación-salud. De esta forma se podrá desligar el crecimiento empresarial del uso excesivo del agua y del impacto ambiental causado por los vertidos industriales. Esta tendencia está motivada por una legislación cada vez más restrictiva en cuanto al consumo del agua y a la carga contaminante vertida al medio desde la industria, así como por una mayor concienciación medioambiental de la sociedad que mueve a las industrias a mejorar su imagen en materia de sostenibilidad. Además, en numerosas ocasiones, una gestión integral del agua permite ahorros económicos significativos. Para ello, se hace necesario el desarrollo de tecnologías más eficaces que permitan alcanzar los nuevos compromisos medioambientales objetivo de estas investigaciones.

La industria alimentaria constituye uno de los sectores productivos más relevantes tanto a nivel europeo como nacional, siendo a su vez una de las actividades productivas con mayor consumo de agua y, por tanto, con mayor generación de aguas residuales. Las aguas residuales de este sector se caracterizan por su elevada carga orgánica, lo que implica que suelen ser tratadas mediante sistemas biológicos convencionales. Los tratamientos biológicos normalmente aplicados son aerobios, por su mayor facilidad de operación y de adaptación a cambios en las características del agua a tratar, dada la variabilidad de los procesos productivos del sector. Los tratamientos aerobios permiten alcanzar una calidad del efluente final apta para su vertido, pero cuando se tratan de aguas con altas cargas orgánicas los costes de operación, derivados principalmente de la necesidad de aireación del tanque aerobio y de la generación de fangos, son muy elevados a la vez que requieren reactores de grandes volúmenes. En estos casos, los tratamientos biológicos anaerobios son una alternativa muy atractiva para el tratamiento de corrientes muy biodegradables, especialmente por la posibilidad de generar un biogás con alta concentración de metano durante la degradación de la materia orgánica. Además, estos sistemas tienen menores costes de operación, menores requerimientos de nutrientes y menor generación de fangos. Sin embargo, los tratamientos anaerobios están menos extendidos a causa de su mayor complejidad de operación y a la menor velocidad de

crecimiento de las biocenosis anaerobias implicadas en el proceso de digestión. Este último hecho se traduce en tiempos de retención muy elevados para el tratamiento de aguas muy cargadas.

En los últimos años, debido al atractivo que presentan los sistemas de tratamiento anaerobio, han comenzado a desarrollarse tecnologías capaces de superar los problemas mencionados. Entre estas tecnologías emergentes destacan los sistemas anaerobios de biorreactores con membranas (BRM). Los BRM constituyen una tecnología relativamente extendida para tratamientos aerobios si bien su implementación en tratamientos anaerobios es muy escasa. El principal inconveniente en un sistema BRM es el ensuciamiento de las membranas producida por los sólidos del lodo biológico y este ensuciamiento se ve agravado con fangos anaerobios. Por tanto, la implantación de la tecnología BRM en condiciones anaerobias requiere del desarrollo de un equipo capaz de controlar el ensuciamiento de las membranas para poder alcanzar caudales de producción de permeado elevados, con bajas pérdidas de presión en las membranas, y, a su vez, que permita una larga vida de operación de las membranas para minimizar los costes.

El objetivo de la presente tesis doctoral es el estudio de un equipo BRM anaerobio (BRM-An) con membranas cerámicas tubulares acopladas en el exterior del biorreactor para el tratamiento de aguas residuales generadas en la industria alimentaria con una alta concentración de materia orgánica. La configuración del sistema de filtración tiene como finalidad conseguir un mayor control del ensuciamiento de las membranas y, en caso de ensuciamiento, permitir una alta capacidad de recuperación del rendimiento de las membranas mediante limpiezas químicas. La viabilidad del mencionado tratamiento se demostró inicialmente a escala de laboratorio con aguas sintéticas e industriales y, posteriormente, se determinó su viabilidad a escala pre-industrial con la instalación de BRM-An en una planta de producción de snacks de maíz.

Los resultados muestran que el BRM-An consiguió depurar las aguas residuales procedentes de la cocción de maíz eliminando más del 90% de la DQO, permitiendo obtener un efluente fácilmente degradable en el tratamiento aerobio existente en la planta actualmente sobrecargado. La implementación de un sistema BRM-An a escala industrial en la fábrica posibilitaría, por lo tanto, la ampliación de la planta de producción sin alterar la calidad del efluente final.

Después de la puesta en marcha se consiguió mantener una alta concentración de sólidos en el reactor, entre 15 y 20 g/L, con lo que se pudo alimentar una carga orgánica al reactor de hasta 5 kgDQO/m³/día. La degradación anaerobia generó un biogás con una concentración del 60% de metano, con el que se podría cubrir una parte importante del consumo energético del equipo BRM.

En el sistema de filtración se alcanzaron altos caudales de permeado con bajas presiones transmembrana durante largos periodos de operación sin que se produjera ensuciamiento en las membranas. Se trabajó con caudales de permeado entre 40 y 45 L/m²/h de forma estable, gracias al control de la concentración de SS en el reactor, evitando que superasen los 20 g/L y a la implantación de un sistema de contralavado periódico para eliminar parte de la costra de ensuciamiento formada sobre la membrana.

Se realizaron pruebas con 3 tipos de membranas cerámicas, ensayando distintos materiales y tamaños de poros. La selección del tipo de membrana se realizó en función de la capacidad de filtración (permeabilidad), la resistencia al ensuciamiento y la capacidad de recuperación de la membrana mediante limpieza química. La membrana de ZrO₂ de 300 kDa fue considerada la más óptima para el sistema BRM-An, especialmente por su mayor capacidad de resistencia al ensuciamiento.

EXTENDED ABSTRACT

Water quality is becoming one of the greatest problems in the industry. Therefore, in the last years the industrial sector is making great efforts to achieve the integral, sustainable use of the water resources that includes the water-energy-alimentation-health nexus. Likewise, this tendency is accompanied by an increasingly restrictive legislation on the consumption of water resources and on the water quality disposed of in the environment. It becomes therefore necessary to develop new technologies to embrace these new environmental commitments.

Among the different industrial sectors, food industry is one of the most relevant at European and Spanish level and, in turn, one of the productive activities with higher water consumption and wastewater generation. Given that wastewaters produced in the food industry usually exhibit high biodegradable organic content, these waters are usually treated by conventional biological methods. Biological treatments normally applied are aerobic processes due to their greater ease of operation and their capacity of adaptation to changes in the water streams. Although aerobic treatments are able to complete the degradation up to the legal limits, their operating costs can rise significantly when treating highly loaded wastewater due to the bioreactor aeration needs and large quantities of sludge they generate.

Biological anaerobic treatments represent a very attractive alternative for the treatment of highly loaded biodegradable streams, especially due to the possibility of generating a biogas with high concentration of methane with the degradation of organic matter. In addition, these systems have lower operating costs because it is not necessary to aerate the reactors while they also present lower requirements of nutrients and less generation of sludge. However, anaerobic treatments are less widespread because of their greater operational complexity and the slower growth rate of the anaerobic microbiota involved in the digestion process, which implies high retention times for the treatment of heavily loaded water.

In recent years, due to the attractiveness of anaerobic treatment systems, there have been advances in the development of new technologies capable of overcoming the problems associated with anaerobic treatment which until today have prevented their

greater use. Among these emerging technologies, membrane bioreactor (MBR) systems have great potential to reach this goal. MBR technology is a relatively widespread technology with for aerobic treatments, but it is seldom applied in anaerobic processes. The main drawback in MBR system in general is the fouling of membrane produced by suspended solids and this is particularly intense in anaerobic systems owed to the characteristics of the sludge. The implantation of the MBR technology with an anaerobic bioreactor requires the development of an equipment capable of controlling the fouling of the membranes in order to reach high permeate production flows with low pressure losses in the membranes and, at the same time, long service life to reduce costs.

The objective of this dissertation is the study of an anaerobic MBR system with external tubular ceramic membranes coupled to the bioreactor for the treatment of wastewater produced in a food industry with a high concentration of organic matter. The configuration of the filtration system aims to achieve greater control of membrane fouling and, in case of fouling, to enable a high recovery capacity of the membranes through chemical cleaning. The feasibility of the treatment was initially demonstrated at laboratory scale with synthetic and industrial waters and, afterwards, the viability of the equipment was determined at pre-industrial scale with the installation of AnMBR in a corn snack factory.

The results show that the AnMBR was able to treat wastewater from corn cooking, reducing the COD more than 90%, which allows to obtain an effluent that is easily degradable in the already saturated aerobic treatment of the plant. In this way, the snack plant can be expanded without altering the quality of the final effluent.

After the start-up, it was possible to work with a high concentration of solids in the reactor, between 15 and 20 g/L, whereby the organic load to the reactor could be increased up to 5 kgDQO/m³/day. The anaerobic degradation generated biogas with a concentration of 60% of methane, which could cover a significant part of the MBR energy consumption.

The filtration system worked at high permeate fluxes with low transmembrane pressures during long periods of operation without exhibiting any fouling in the membranes. Controlling suspended solids concentration, avoiding that they exceed 20 g/L,

and implementing of a periodic backwash system to remove part of the fouling crust formed on the membrane permitted working at stable permeate flow rates of 40-45 L/m²/h.

Three ceramic membranes with different materials and pore sizes were tested to select the most appropriate membrane, according to the filtration capacity (permeability), the resistance to fouling and the membrane recovery capacity after chemical cleaning. The ZrO₂ membrane 300 kDa was considered the most optimal for the AnMBR system, especially because of its greater resistance to fouling.

1. INTRODUCCIÓN

El uso sostenible de los recursos es esencial para asegurar una economía sostenible y, por lo tanto, un óptimo nexo agua-energía-alimentación-salud. El agua es un recurso escaso y fundamental para la vida de las personas y es también un recurso imprescindible en la gran mayoría de los procesos industriales; de acuerdo con Eurostat (2015) en los países de la Unión Europea (UE) entre el 10 y el 33% del agua utilizada tiene uso industrial; en España el uso industrial supone algo más del 10% del consumo total del agua (INE, 2013). El elevado uso de agua en la industria supone también la generación de grandes cantidades de aguas residuales: 722 millones de m³/año en España de acuerdo con la información del INE, 2013.

Además, de acuerdo con el concepto de economía circular, las aguas residuales, en especial las de alta carga orgánica, son un recurso importante para su aprovechamiento energético en el caso de no poder reutilizarse con otros fines.

Debido a la variada procedencia de las aguas residuales, los contaminantes encontrados en estas son, por tanto, diversos y numerosos. Esto incluye, aunque no exclusivamente, contaminantes orgánicos, nitratos y fosfatos, patógenos, metales, sales, pesticidas y fármacos. Algunos como los patógenos o metales pesados suponen también un problema para las plantas de tratamientos de aguas ya que, además de ser dañinos para humanos y el medio ambiente, también afectan a los microorganismos. Una carga de materia orgánica en el efluente muy elevada puede provocar que los microorganismos de las aguas que lo reciben consumirán el oxígeno disuelto en el agua para degradar esta materia orgánica, pudiendo producir una importante reducción del oxígeno disuelto. El pH y la temperatura del agua de vertido también pueden alterar el estado de las aguas receptoras pudiendo impedir la vida en este o dificultarla. Los nutrientes, especialmente fosfatos y nitratos, puede provocar un gran crecimiento de plantas acuáticas (eutrofización) pudiendo disminuir el oxígeno disuelto en el agua. Una alta concentración de sólidos en suspensión produce una pérdida de calidad del agua receptora ya que se reduce la cantidad de luz. Por todo esto, el tratamiento de las aguas residuales es fundamental para prevenir numerosos efectos negativos en el medio ambiente y también en las personas, y así poder mantener un nivel de producción que cumpla con el nexo entre agua-energía- alimentación -salud.

El sector industrial es un pilar fundamental en la economía de los países de la UE suponiendo en torno al 20% del PIB; los sectores con mayor impacto en el consumo de agua y en la producción de aguas residuales en la UE son las industrias alimentarias, textiles, papeleras, de productos refinados de petróleo y metalúrgicas. Las aguas residuales industriales se componen por aquellas aguas producidas como sub-producto de la actividad industrial, son aguas muy heterogéneas, sus contaminantes y la concentración de estos varía mucho de unas industrias a otras y, en no pocos casos, dentro de la propia planta de industrial en función del producto que se esté manufacturando. Por norma general, estas aguas deben ser tratadas antes de su vertido de acuerdo a un diseño específico en cada caso, para cumplir con los requisitos de contaminación dependiendo del destino del vertido, siendo más restrictivo las aguas vertidas al medio natural (Impiva, 2003; MMA, 2007).

La creciente preocupación por la sostenibilidad en el uso de los recursos naturales, como el agua, y la necesidad de minimizar las emisiones de residuos han provocado en las últimas décadas un constante endurecimiento de las leyes en cuanto a la calidad y cantidad

del agua vertida, obligando a las plantas industriales a mejorar las técnicas de tratamiento de aguas e implementar el aprovechamiento integral de las aguas regeneradas, ya sea como aguas de proceso o como fuente de energía (Angelakis and Bontoux 2001, Ranade and Bhandari 2014). La directiva de prevención y control integrado de la contaminación (Directiva IPPC, según sus siglas en inglés) es un sistema de regulación y control medioambiental de la UE en la que se establecen las obligaciones que deben cumplir las industrias. Se establecen los requisitos de contaminación que deben cumplir las empresas, con el objetivo de evitar o minimizar las emisiones contaminantes emitidas a la atmósfera, el agua y el suelo. Para ello esta directiva se apoya en los documentos de referencia de las mejores técnicas disponibles de la UE (*BAT (Best Available Techniques) Reference Document* (BREF)), según la cual las industrias deben estar actualizadas en cuanto al uso de las mejores técnicas disponibles para el acondicionamiento o tratamiento de las aguas.

Para las empresas españolas los vertidos están regulados por la legislación según el Real Decreto 815/2013; a partir de esta ley se establecen los valores límites de emisión (VLE) para los parámetros característicos de la actividad causante del vertido. Se denomina parámetro característico de una determinada actividad generadora de vertido aquel que en condiciones normales de funcionamiento de la actividad y de explotación de sus instalaciones de tratamiento, estará presente en el vertido. En los vertidos industriales se establecerán VLE exclusivamente para los parámetros derivados de los diversos procesos industriales y actividades anejas que den lugar al vertido. Estos parámetros serán específicos de cada sector industrial y de cada proceso productivo (Impiva, 2003).

La mayor concienciación medio ambiental, una legislación cada vez más rigurosa, la optimización de los circuitos de agua, la reutilización de los efluentes industriales, así como los nuevos métodos de monitorización y control, obligan al desarrollo de nuevas tecnologías, cada vez más avanzadas, que permitan una mejor depuración de las aguas residuales industriales. Además, el mayor control en el consumo de agua ha provocado un alza en la búsqueda de soluciones para la reutilización de las aguas una vez tratadas y acondicionadas en la propia planta o en otras próximas, para la reducción del consumo de agua en la planta, así como el aprovechamiento la energía residual presente en algunas aguas. Sin embargo la implementación de sistemas de reutilización de las aguas residuales presenta barreras significativas, además de las técnicas, las que económicas relacionadas con las necesidades de inversión que conllevan para las empresas, por lo que para extender

su implantación se requiere todavía la realización de numerosos estudios (Molinos-Senante, Hernández-Sancho et al. 2011). Por otro lado, la generación de aguas residuales en las diferentes industrias es algo inevitable, y si bien tiende a reducirse con la implantación de nuevas técnicas productivas, el tratamiento de las aguas residuales seguirá siendo una necesidad en la gran mayoría de industrias.

1.1. AGUAS RESIDUALES EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA

La industria alimentaria se encuentra entre los sectores productivos que tienen mayor consume de agua: según el INE (2013), el sector agrupado de las industrias alimentarias, de bebidas y tabacos consumen un total de 230 millones de m³ al año, cerca del 20% del total del agua consumida en la industria española. El agua es un recurso fundamental en la industria alimentaria, tanto como materia prima como elemento de proceso. Así, el agua es utilizada en varios puntos de la planta como agua de proceso, en el lavado y escurrido de materias primas, en la formulación de ingredientes, también en operaciones auxiliares de cocción, fermentación, esterilización o pasteurización; además es necesaria para la limpieza de equipos y de la planta, en el transporte o refrigeración de productos, entre otras de sus funciones (Berkowitz, Malagié et al. 2012, Gwirtz and Garcia-Casal 2014).

La gran demanda en este sector productivo lleva asociada la producción de elevadas cantidades de agua residual: en los casos en los que el agua no se incorpora al producto o se evapora, una gran parte se vierte tras ser empleada (dependiendo del sector entre un 30 y 70% de esta agua consumida se vierte en forma de agua residual). En España el sector industrial de la alimentación, bebidas y tabaco vierte, ya sea al medio natural o a depuradoras municipales, aproximadamente 140 millones de m³ de aguas residuales, tratadas o sin tratar, un 60% del agua captada para el proceso (INE 2013).

La industria alimentaria se divide en grandes sectores, dependiendo del origen de la materia prima y de su procesado, como se muestra en la Tabla 1.1 (Waldron 2009, Berkowitz, Malagié et al. 2012). Dentro de estos sectores, uno con importante relevancia es el de los snacks, alimentos empaquetados listos para comer que están compuestos por una muy amplia variedad de productos, desde elaborados a partir de cereales (arroz, maíz), de frutos secos, de patata, de chocolates, dulces, etc. El consumo de snacks está implantado en la sociedad moderna, siempre evolucionando rápidamente según los requisitos de los

consumidores y la conciencia social, esto ha permitido una gran implantación en el mercado de los alimentos, como sustitutivos de algunas de las comidas diarias, y con expectativas de crecimientos en los próximos años. En el año 2014 se vendieron en toda Europa 1.850.000 toneladas de snacks, lo que supone en torno a 14 mil millones de euros, según datos de la ESA (*European Snacks Association*). De acuerdo a estos datos, se consumen unos 3,6 kg de snacks por año y *per capita*.

Tabla 1.1. Principales sectores de la industria alimentaria. (Berkowitz, Malagié et al. 2012)

Industria alimentaria

Sector agropecuario (frutas y hortalizas)

Industria cárnica

Industria avícola

Industria pesquera

Industria láctea

Cereales, elaboración de cereales y productos de consumo basados en cereales

Molienda de cereales

Industria del almidón

Aceites y grasas

Bebidas y embotellado

Vinos

Cervezas

Bebidas alcohólicas

Refrescos

Agua embotellada

Industria de la remolacha azucarera

Producción de cacao e industria del chocolate

Panaderías

En general, las aguas residuales procedentes de la industria alimentaria se pueden clasificar como no tóxicas, exceptuando alguna corriente procedente de tareas de limpieza

o desinfección, y se encuentra principalmente contaminado con compuestos orgánicos (Maya-Altamira, Baun et al. 2008, Sentürk, Ince et al. 2010, Kondusamy and Kalamdhad 2014). Una característica de las aguas de proceso de esta industria es la gran variabilidad que presentan de una planta a otra, aunque por lo general comparten una serie de propiedades comunes: altas concentraciones de demanda química de oxígeno (DQO), con una alta relación de demanda biológica de oxígeno (DBO), altas concentraciones de sólidos en suspensión (SS) y alto contenido en grasas y aceites, así como nutrientes (nitrógenos y fosfatos), además suelen presentar fuertes olores (Waldron 2009). En general, las aguas residuales de estas industrias se tratan empleando procesos biológicos; ya que gran parte de la DQO es biodegradable. En la Tabla 1.2 se muestran las características de las aguas residuales en distintos sectores de la industria alimentaria, esta tabla muestra la variabilidad que existe entre los diferentes sectores e incluso dentro de los sectores los rangos de los distintos contaminantes son muy amplios.

Tabla 1.2. Características de las aguas residuales en distintos sectores de la industria alimentaria (Waldron 2009).

Industria	DQO, mg/L	DBO, mg/L	SS, mg/L	SV, mg/L	N _{Total} , mg/L	N-NH ₄ , mg/L	P _{Total} , mg/L	P-PO ₄ , mg/L
Láctea	900-7000	500-5000	100-250	255-830	50-270		10-300	
Cárnica	530-4700	400-2000	220-2100		40-230	3-70	6-34	
Aceites	20400-77000		16000-36000		500-800	600	5200	4000
Vinos	7100-27000		600-1400	130-170	25-53	0-45		0-13
Pescados	6000-66000		4600-57000	4100-6500	520	90		7000-12000
Bebidas	2500-22000					1280-2990		
Hortalizas	250-15000	125-4700	100-4000		460-740		20-150	

Al igual que las características de las aguas son muy variables, los caudales de producción de aguas residuales dependen mucho de cada sub-sector industrial y de la localización de la planta. Además, algunas plantas de alimentación presentan una gran temporalidad, es decir, tienen grandes picos de producción, y por lo tanto de producción de

aguas residuales, en determinadas temporadas del año, como producción de conservas vegetales y zumos, producción de snacks, bodegas o almazaras.

Los vertidos generados por las actividades del sector agroalimentario se incluyen en el Anexo III de la Directiva 91/271/CEE sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. Los límites de vertido de industrias alimentarias (concentración máxima admisible y porcentaje mínimo de reducción) se establecen en función de las características de las aguas residuales vertidas por las industrias alimentarias de cada subsector, y de los rendimientos de depuración alcanzables con las tecnologías de depuración basadas en tratamientos biológicos. En los porcentajes de reducción para los parámetros de materia orgánica, DBO₅ y DQO se han considerado más altos cuanto mayor es la carga de entrada, el rendimiento mínimo considerado es del 85%. Así, para verter directamente a la naturaleza se deben cumplir los siguientes requisitos:

Tabla 1.3. Límites de vertido en las diferentes industrias alimentarias (Directiva 91/271/CEE).

Sector	Subsector	DBO ₅		DQO		ST	
		mg/L O ₂	% reduc.	mg/L O ₂	% reduc.	mg/L	% reduc.
Productos elaborados del sector hortofrutícola	Elaborados y conservas de hortalizas	120	85	230	85	70	90
	Frutos secos	120	85	230	85	10	90
Industrialización de la patata	Fabricación de patatas chip	130	85	190	85	180	90
	Fabricación de copos y gránulos	110	85	170	85	80	90

1.1.1. Aguas residuales del procesado de maíz

El maíz es el cereal más cultivado en el mundo y el tercero en cuanto materia prima para la producción de alimentos. Hay dos categorías básicas para clasificar el proceso industrial del maíz; molienda en seco o en húmedo del grano de maíz (Gwirtz and Garcia-Casal 2014). Aplicando la molienda en húmedo del maíz, este se separa en sus

principales componentes químicos, véase almidón, proteína, aceite y fibra. Estos productos y subproductos obtenidos no suelen destinar al consumo humano, sino que suelen necesitar procesamiento industrial adicional antes de su consumo. El producto primario, el almidón, se puede procesar para obtener una serie de derivados del almidón o refinar más para la obtención de diversos edulcorantes (Gwirtz and Garcia-Casal 2014).

En el procesado del maíz mediante la molienda en seco se produce la reducción del tamaño del grano de maíz entero y la eliminación total o parcial del salvado, que son las capas externas del grano de maíz (Brubacher 2002). Para la obtención de harinas es necesario realizar una desgerminación, eliminación del germen del resto del grano, ya que su alto contenido en grasa dificulta la conservación de las harinas producidas, el germen eliminado se emplea para la elaboración de aceite. Si se desea emplear el grano de maíz entero, parcial o totalmente desgerminado, es necesario la aplicación de procesos adicionales antes de su consumo. Así, estos tratamientos secundarios del grano de maíz pueden incluir la adición de otros ingredientes junto con un proceso térmico, como hervido, fritura u horneado, las cuales pueden afectar a las propiedades nutritivas del producto final (Rooney, Serna-Saldivar et al. 2003). Otro tipo de procesado del maíz es el tratamiento alcalino o nixtamalización, ya que se obtiene nixtamal como producto (Rooney, Serna-Saldivar et al. 2003). Este proceso consiste en el cocinado del grano entero de maíz en agua con cal; en este proceso el grano de maíz pierde parte de germen y de las capas exteriores, esto permite que después de molido se obtenga una masa muy maleable, que se utiliza para la preparación de tortitas, tamales o arepas.

Todos los procesos de tratamiento del maíz para su consumo requieren el agua como elemento fundamental, ya sea para el lavado o por la modificación del maíz durante su cocinado y, la mayor parte del agua, no es retenida en el producto obtenido, sino que constituye un agua residual.

En lo que respecta al trabajo de esta tesis doctoral, el estudio se centra en el tratamiento de aguas residuales de snacks producidos a partir de maíz, concretamente en la producción de quicos, snacks consistentes en granos de maíz tostados y salados. En la Figura 1.1 se muestra un esquema de un sistema de producción de quicos en una planta industrial. A partir de este esquema de producción se identificarán las principales fuentes de emisión de

aguas contaminadas que tendrán que ser tratadas en su origen, atendiendo a sus principales características de las aguas y y a los requerimientos de calidad del efluente final.

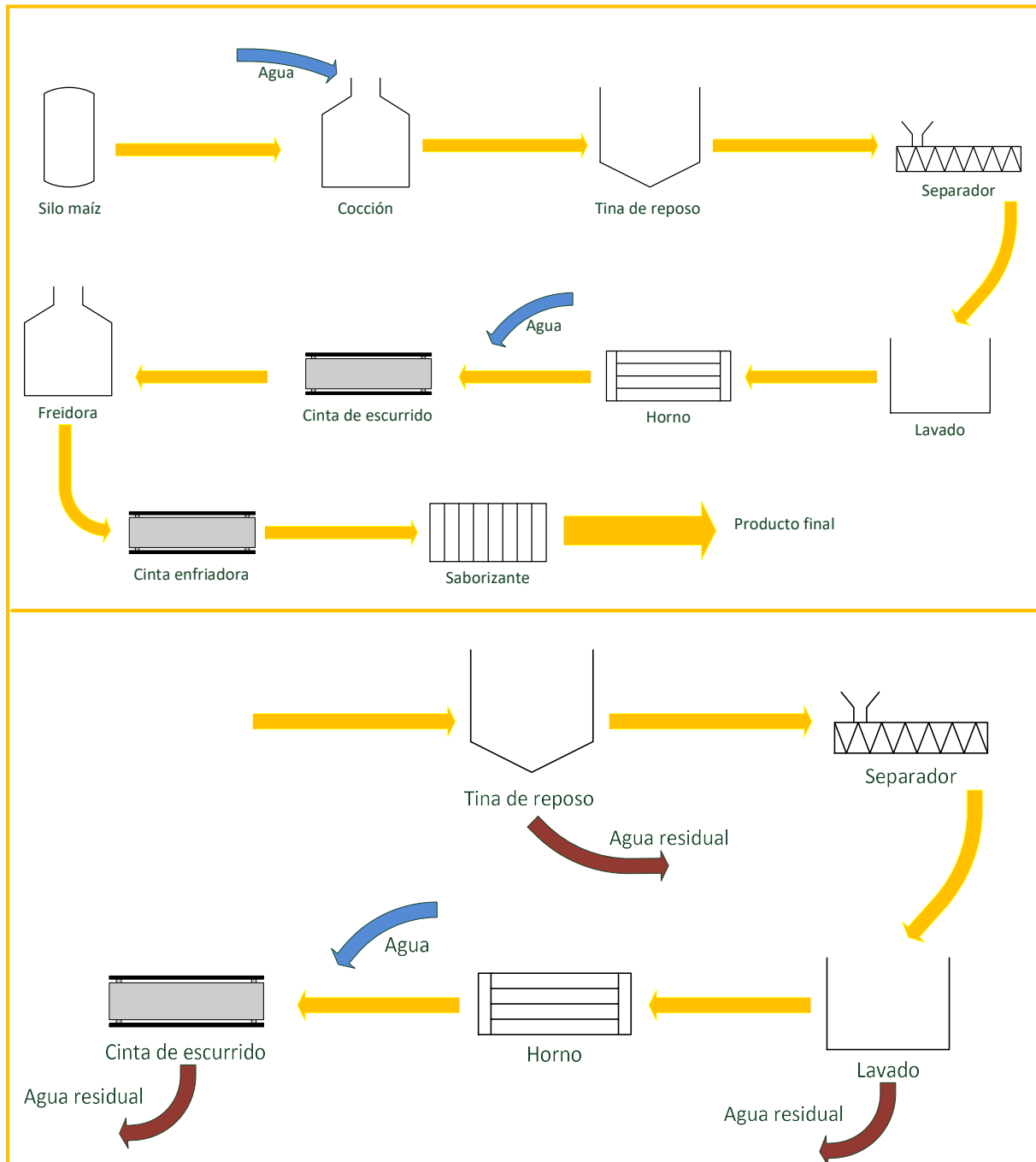


Figura 1.1. Esquema de proceso industrial de producción de maíz tostado y principales fuentes de emisión de aguas residuales en el procesado de quicos.

Del proceso de cocinado del maíz para la producción de quicos se pueden distinguir los siguientes puntos como los más significativos en cuanto a la producción de aguas que van a requerir un tratamiento para su posterior vertido (Figura 1.1).

- Vertido procedente del drenaje de las tinas de reposo (Silos)
- Vertido del drenaje de las aguas de lavado del maíz
- Vertido del drenaje del agua de escurrido
- Y otros vertidos de la fábrica: procedentes de baldeos, lavados de freidoras, etc.

Los drenajes de las tinas de reposo y del lavado del maíz son los principales puntos de emisión de las aguas residuales, estos son las principales fuentes de materia orgánica biodegradable que llega al sistema de tratamiento de aguas residuales. Es por esto que son las que van a determinar principalmente las características finales de las aguas a tratar, toda vez que todas las aguas residuales producidas se acumulan en la balsa de homogenización antes de su tratamiento y, por lo tanto, van a determinar los tratamientos de aplicar. Las principales características de las aguas residuales generadas en el proceso son las siguientes:

- Grandes variaciones de caudal y de carga contaminante, dependiendo en periodo de campaña.
- Gran contenido de sólidos en suspensión.
- Alta concentración de materia orgánica (DQO) fácilmente biodegradable (DBO elevada).
- Alta concentración de ácidos grasos volátiles (AGV).
- Ausencia de elementos tóxicos.
- Adecuada concentración de nutrientes, concentraciones de nitratos y fosfatos suficientes para las posibles necesidades para un proceso biológico.
- pH bajo, en torno a 5, por lo que puede ser necesario un ajuste de pH según el tratamiento a aplicar.

1.1.2. Aumento de producción en fábrica de snacks: planteamiento del problema

El trabajo de esta tesis doctoral trata de desarrollar un sistema novedoso para la solución de un problema surgido en la empresa Macrosnacks, S.A., dedicada a la fabricación de productos de aperitivos, el cual requirió de la búsqueda de una solución original al verse superada la capacidad del sistema de tratamiento de aguas.

La planta de producción de aperitivos cuenta con un pretratamiento de las aguas residuales basado en una serie de procesos físico-químicos en el que se eliminan los sólidos de mayor tamaño y las grasas presentes en las aguas; el sistema de tratamiento secundario consistente en dos reactores biológicos, de los cuales sale una línea de fangos para la concentración de los sólidos eliminando parte de agua mediante un sistema de centrifugación. En la línea de aguas residuales, el origen principal de la contaminación y responsable de la mayor carga orgánica es el almidón liberado en la cocción del maíz previa a la elaboración del maíz frito. Con el aumento de la producción en la planta, especialmente de maíz frito, se llega a una situación en la que los valores de diseño de entrada de agua al tratamiento biológico, los dos reactores biológicos con fango activado, se han superado y el sistema tiene problemas para mantener el nivel de oxígeno en los reactores, encontrándose en el reactor altas concentraciones de microorganismos filamentosos y baja edad del fango (TRC). Los sistemas de centrifugación para la separación del fango también se encontraban el límite, trabajando de manera constante y con cada vez peores rendimientos.

Los datos considerados para el diseño de los reactores biológicos existentes (condiciones a la salida del proceso físico-químico) fueron un caudal de 600 m³/día con una DQO de 6000 mg/L, estableciendo un límite en el diseño de la capacidad de tratamiento de los reactores biológicos de 3654 kg DQO/día. La situación a la que se enfrentaban en la planta fue un aumento del caudal hasta 650 m³/día, con una mayor DQO, de 9000 mg/L, teniendo que tratarse en el sistema biológico 5850 kg DQO/día, un 160% la capacidad de tratamiento diseñado para la planta de tratamiento.

Los principales problemas en el tratamiento de las aguas residuales se producen en las épocas previas a las vacaciones escolares, en las vacaciones de Navidad, de Semana

Santa y de verano, ya que estos productos están dirigidos especialmente a jóvenes, que concentran su consumo en estos periodos. Para dar respuesta al aumento brusco de la demanda la producción aumenta durante las semanas previas. Así, si durante el resto del año los aperitivos se producen de lunes a viernes, parando el proceso los fines de semana, mientras que la depuradora está en funcionamiento los 7 días de la semana, sin embargo, en los momentos de alta producción se trabaja de forma continua durante toda la semana, sin paradas, teniendo la depuradora que tratar en el mismo tiempo las aguas residuales producidas en 7 días. Estos picos de producción son los que llevan al sistema biológico por encima del límite de su capacidad

Ante esta situación, para poder soportar los aumentos de carga orgánica en el sistema biológico, y a su vez preparar la planta de tratamiento de aguas para el continuado aumento de la producción, se deberá estudiar una modificación en la configuración del sistema biológico o el diseño de equipos adicionales. Además, se debe tener en cuenta el problema adicional del reducido espacio disponible para ampliación de equipos o instalación de nuevos.

Para el planteamiento de una solución óptima se deberán estudiar las distintas opciones de tratamiento existentes, además también se tratará de buscar aquella solución que sea energéticamente más eficiente, ya que se pretende aplicar un sistema que sea lo más económico para la empresa. Debido al tipo de agua residual, lo más adecuado será un tratamiento biológico, actualmente existen distintas técnicas que permiten una gran eficacia en la reducción de la carga orgánica, muchos de ellos en proceso de estudio o en desarrollo, con unos costes energéticos reducidos. A continuación, se realizará un estudio de los diferentes sistemas de tratamiento de aguas existentes para tratar de encontrar la mejor solución al problema existente.

1.2. TRATAMIENTO CONVENCIONAL DE AGUAS RESIDUALES EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA

Los sistemas de tratamiento empleados para tratar aguas residuales de la industria alimentaria están determinados por las altas concentraciones de DQO y de DBO presentes y la alta concentración de SS. Los tratamientos más comunes para estas aguas incluyen tratamientos primarios físico-químicos, para la eliminación de sólidos y adecuación de las

aguas para el tratamiento secundario; como tratamientos secundarios se emplean sistemas biológicos, siendo los más comunes los fangos activos que, por su facilidad de funcionamiento y diseño, constituyen un sistema fiable, cómodo y económico (Liu and Haynes 2011) (Skouteris, Hermosilla et al. 2012). De acuerdo con las características propias de las aguas residuales procedentes de la industria alimentaria, y en concreto de la industria del procesado del maíz, en la Figura 1.2 se muestra el esquema de tratamientos tradicionalmente utilizados con las aguas residuales procedente de la industria alimentaria.

Eventualmente las aguas residuales pueden necesitar un tratamiento terciario después del tratamiento biológico para eliminación de algún contaminante específico o para una mejora de las características de las aguas residuales, estos tratamientos pueden ser filtración a través de membranas (microfiltración, ultrafiltración u ósmosis inversa) u otros tratamientos físico-químicos (carbón activado, precipitación).

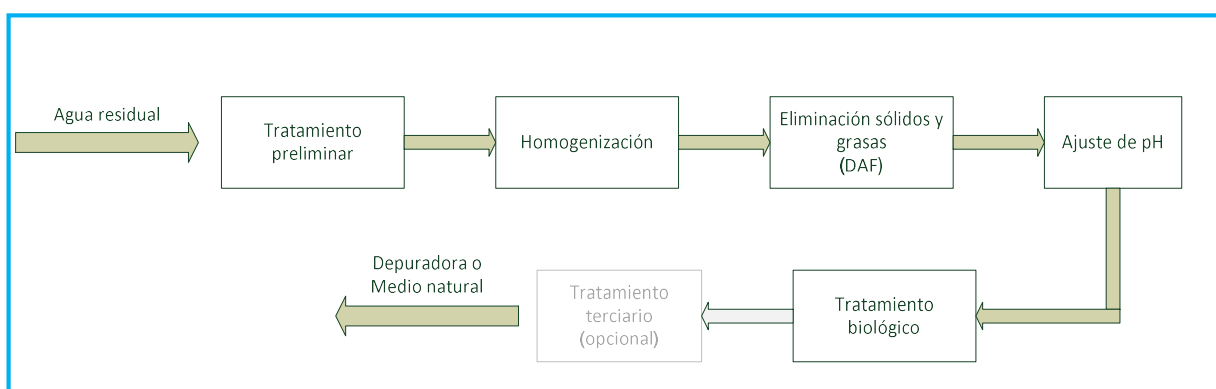


Figura 1.2. Esquema de tratamiento típico para aguas residuales procedentes de la industria alimentaria (Waldron 2009).

Por las características que suelen presentar las aguas residuales de la industria del procesado de maíz, la separación de sólidos en suspensión y grasas, y la eliminación de la carga orgánica contaminante, son los tratamientos más sensibles y más importantes en el proceso global. A la salida del tratamiento secundario las aguas suelen reunir las condiciones necesarias para su vertido; no es común la aplicación de tratamientos terciarios, a no ser que presente algunas características que requieran una última adecuación del agua antes de su vertido (Waldron 2009).

A continuación, se describen los principales procesos que suelen instalarse en los sistemas de tratamiento de las aguas residuales en las que el tratamiento principal es un proceso biológico.

1.2.1. Tratamiento físico-químico

El tratamiento de las aguas residuales comienza con una fase preliminar que consiste en el paso a través una rejilla, puede ser doble, para la eliminación de los sólidos más gruesos, de entre 10 y 1 mm. En este proceso también es posible la eliminación de arena. De este modo se puede eliminar entre un 40 y 50% de los sólidos en suspensión. Antes de la unidad de eliminación de sólidos en suspensión es importante una fase de homogenización de las corrientes para reducir la carga hidráulica y biológica en las siguientes fases del tratamiento. La homogenización consiste en un tanque de almacenamiento y un sistema de bombeo, diseñado para eliminar las fluctuaciones de las corrientes y tener caudal uniforme.

Después de estas fases de acondicionamiento y previo al tratamiento biológico de las aguas se retiran los sólidos en suspensión de las aguas residuales en un sistema DAF, que suele tener una eficacia elevada, superior a un 85% de eliminación de sólidos y grasas. Con estos sólidos se elimina también cerca del 50% de la DQO total del agua. Además de eliminar estos residuos de las aguas junto con una parte importante de la carga contaminante, las altas concentraciones tanto de sólidos en suspensión como de grasas suelen dificultar los tratamientos biológicos, de este modo con su eliminación se está consiguiendo una mejora en el posterior tratamiento biológico, cuyo principal objetivo es la eliminación de la DQO disuelta (Waldron 2009).

Antes de iniciar el tratamiento secundario, con sistema biológico, lo más probable es que sea necesaria la adecuación del pH a las condiciones óptimas del metabolismo de la microbiota, depende de las características de las aguas a tratar.

1.2.2. Tratamiento biológico

Como se ha dicho anteriormente, en este tipo de aguas lo más común como tratamiento secundario es utilizar un sistema biológico, ya que al tener una alta concentración de materia orgánica biodegradable y no tener componentes tóxicos es la opción más económica y eficaz (Waldron 2009).

Los tratamientos biológicos se pueden clasificar en 2 grandes grupos, en función del tipo de biocenosis empleadas; estos pueden ser tratamientos biológicos aerobios o anaerobios. A su vez, se existen distintas tecnologías para su aplicación, los más comunes son las siguientes.

Tratamientos biológicos aerobios

Los tratamientos biológicos aerobios consisten en la degradación de materia orgánica biodegradable mediante microorganismos las cuales necesitan aporte de oxígeno, este oxígeno se puede aportar de distintas formas, mediante aireación, inyección de oxígeno concentrado o agitación. Los microorganismos consumen la materia orgánica en su metabolismo produciendo más microorganismos, CO₂ y agua, hasta alcanzar la completa mineralización de la materia orgánica. Existen diversas técnicas para la aplicación de tratamiento aerobios, aunque actualmente se emplea como principal factor para la clasificación de los diferentes métodos el nivel de fijación de la biomasa, es decir si está se encuentra en una mezcla en suspensión o fija mediante algún mecanismo, así se distinguen (van Haandel and van der Lubbe 2012):

- **Lodos activos:** se definen como lodos floculados o en vías de floculación producidos por aireación prolongada de las aguas residuales. Es capaz de tratar gran variedad de aguas, con cargas relativamente altas, posteriormente será necesario un post-tratamiento para la separación de los fangos activos del agua y de este modo alcanzar un clarificado de alta calidad. Se aplica tradicionalmente en los reactores de fangos activos (FA) de flujo continuo y reactores biológicos secuenciales (RBS) (van Haandel and van der Lubbe 2012) – los RBS han aumentado su uso en el tratamiento de aguas en los últimos años porque presentan una serie de ventajas como la reducción de costes de operación, mejora en la eliminación de nutrientes, eliminación de un tanque adicional para la precipitación del fango, así como la

capacidad de adaptar los ciclos a los cambios en las caudales y las aguas residuales (Yang, Yang et al. 2010, Singh and Srivastava 2011).

Actualmente en la planta de Grefusa tienen 2 reactores RBS para el tratamiento de las aguas residuales, aunque como se ha explicado anteriormente debido al aumento de la producción y el consiguiente mayor volumen de aguas residuales, estos reactores están trabajando al límite de su capacidad, incluso a veces por encima de su capacidad, con los problemas que esto genera en los reactores y la pérdida de calidad en el agua emitida.

El proceso de fangos activos se aplica también biorreactores de membrana (BRM) – un tipo de reactor cada vez más utilizado en la industria debido a que aporta una serie de ventajas importante como la capacidad de tratamiento de aguas con alta carga, ya que estos sistemas trabajan con tiempos de retención de sólidos (TRS) largos gracias al sistema de membranas que mantiene los sólidos en el interior del biorreactor mientras que el tiempo de retención hidráulico (TRH) es reducido, con lo que se consigue un tamaño de reactor menor (Bohdziewicz, Neczaj et al. 2008, Skouteris, Hermosilla et al. 2012).

- **Lechos bacterianos y biodiscos:** en estos casos, a diferencia de los fangos activos, las bacterias se encuentran adheridas sobre material poroso a través del cual pasa el agua a tratar, de este modo se consigue un buen contacto líquido-sólido. A través de este material poroso se hace pasar también aire para oxigenar las bacterias, esta corriente de aire se puede conseguir de forma natural y o forzada, generalmente a contracorriente del agua. En el lecho bacteriano, el montaje sobre el que se adhieren los microorganismos se encuentran fijos, de modo que es el agua residual la que circula a través del montaje. Mientras, que, en los biodiscos, los soportes bacterianos son montajes giratorios que van rotando alrededor de un eje. Estos sistemas consiguen altas concentraciones de sólidos, pero a costa de un mayor consumo energético y un sistema más complejo. Las principales tecnologías son las de lechos móviles, camas filtrantes, filtro biológico sumergido o rotores de contacto biológico.

Sin embargo, estos sistemas tienen una serie de inconvenientes como que el tamaño de los equipos es grande, por lo que se necesita una superficie relativamente grande para su instalación. Además, la concentración de biomasa que se puede mantener en el reactor está limitada por lo que requiere un volumen de reacción grande, y el proceso no responde bien ante los picos en el flujo de agua. Por lo que este tipo de tecnología no sería apta como solución para la planta que se estudia.

Tratamientos biológicos anaerobios

Por su parte, en los **tratamientos biológicos anaerobios** la degradación de la materia orgánica biodegradable se realiza en ausencia de oxígeno. La degradación anaerobia es un proceso más complejo, el cual requiere estrictas condiciones de ausencia de oxígeno, que depende de la actividad coordinada de una asociación microbiana compleja para la degradación de la materia orgánica en, principalmente, CO₂ y metano. La producción de metano como resultado del metabolismo de degradación anaerobia es otra de los aspectos más importantes de los tratamientos anaerobios, ya que este metano producido se podría utilizar con fines energéticos. Al igual que en los tratamientos aerobios, existen distintas técnicas para la aplicación de la digestión anaerobia; las principales son las que se muestran a continuación (van Haandel and van der Lubbe 2012).

- **Digestión anaerobia de baja carga**, es la configuración más simple, la degradación se produce en un reactor sin control de temperatura y sin agitación, aunque se consigue cierta agitación gracias al biogás producido. La digestión biológica es lenta, requiere largos tiempos de residencia y debido a la ausencia de agitación se produce estratificación en el reactor. Largos tiempos de residencia significan tamaños de reactor grandes, por lo que en el caso que se plantea en el cual el espacio disponible para nuevos equipos es reducido esto supone una importante desventaja.
- **Digestión anaerobia de alta carga**, es una mejora del digestor estándar. En este sistema el reactor tiene un sistema de control de la temperatura, para trabajar a temperaturas superiores a las ambientales y funciona con mezcla continua, así se consigue un lodo con mayor concentración de sólidos; además funciona con una

alimentación estable. Con este diseño de reactor se trabaja con mayores cargas orgánicas y mayor eficacia ya que se mantienen unas condiciones estables.

Reactores mesofílicos o termofílicos. La mayoría de reactores trabajan en condiciones mesofílicas, entre 30 y 38°C; aunque también pueden trabajar normalmente a temperaturas cerca de los 50°C, en el rango termófilo. En condiciones termófilas se consigue aumentar la velocidad de degradación, a costa de mayor consumo energético para el calentamiento (van Haandel and van der Lubbe 2012, Kondusamy and Kalamdhad 2014).

En los últimos años están aumentando el uso de sistemas biológicos con fangos anaerobios, ya que el gran contenido energético de las aguas permite la producción de importantes cantidades de metano, que puede ser utilizado en la producción de electricidad o calor, o la combinación de tratamientos aerobios y anaerobios (Liu and Haynes 2011, Colmenar-Santos, Zarzuelo-Puch et al. 2016).

Debido a las características de las aguas residuales cuyo tratamiento se plantea en esta tesis, y al gran potencial que presentan los sistemas de tratamiento anaerobios, frente a los tratamientos aerobios se realizará a continuación un estudio de los distintos sistemas de tratamiento anaerobios en el que se explicará en detalle este tratamiento con sus ventajas y sus inconvenientes y, por lo tanto, aspectos que mejorar para obtener el mayor rendimiento en el tratamiento.

1.3. DIGESTIÓN ANAEROBIA

El tratamiento anaerobio es considerado como el tratamiento biológico más eficiente (Speece 1983, Kondusamy and Kalamdhad 2014) frente al tratamiento biológico aerobio. En contraposición con el tratamiento aerobio, el sistema anaerobio no necesita ningún sistema de aireación y, debido al menor ritmo de crecimiento de los microorganismos anaerobios, la cantidad de lodo producido también es menor, produce de media 10 veces menos biomasa. Además, en los procesos anaerobios se libera como producto de la digestión de la materia orgánica biogás (mezcla de metano y CO₂), el cual puede emplearse para la producción de energía (Saddoud, Hassaïri et al. 2007, Le-Clech 2010). En Tabla 1.4

se muestra una comparativa de los diferentes tratamientos biológicos, para mostrar una idea general de las consideraciones al momento de seleccionar el método más adecuado.

Tabla 1.4. Comparativa de los tratamientos biológicos: aerobios y anaerobios (Chan, Chong et al. 2009).

	Sistema aerobio	Sistema anaerobio
Eliminación materia orgánica	Alto	Alto
Calidad del efluente	Excelente	Moderado/Bajo
Carga orgánica	Moderada	Alta
Producción de lodos	Alta	Baja
Requerimiento de nutrientes	Alta	Baja
Necesidad de alcalinidad	Baja	Alta (algunas aguas)
Necesidad energética	Alta	Moderada/Baja
Sensibilidad a la temperatura	Baja	Alta
Puesta en marcha	2-4 semanas	2-4 meses
Recuperación de energía y nutrientes	No	Sí
Tratamiento	Total	Pretratamiento

A diferencia de la digestión aerobia, la anaerobia es un proceso de transformación y no de destrucción de la materia orgánica; como no hay presencia de oxidante en el proceso, la capacidad de transferencia de electrones de la materia orgánica permanece intacta en el metano producido (Colmenar-Santos, Zarzuelo-Puch et al. 2016). Esto significa que en las reacciones bioquímicas que ocurren en la digestión anaerobia, solo una pequeña parte de la energía libre es liberada para el crecimiento bacteriano (3-10% es convertida en lodo), mientras que la mayor parte de esa energía permanece como energía química en el metano producido (de Lemos Chernicharo 2007).

Por todos estos motivos el tratamiento biológico anaerobio es especialmente interesante en su aplicación con las aguas residuales producidas en la industria

agroalimentaria, principalmente por la alta concentración de materia orgánica biodegradable y porque no es común la presencia en estas aguas de componente tóxicos o inhibidores de los procesos biológicos.

Sin embargo, frente a esta serie de ventajas de los tratamientos anaerobios presentan una serie de importantes desventajas que han impedido una mayor implantación. Uno de los principales problemas asociados a los tratamientos anaerobios es la baja velocidad de crecimiento de la biomasa activa, lo que obliga a trabajar con tiempos de retención hidráulica (TRH) elevados (Skouteris, Hermosilla et al. 2012). Además, los reactores anaerobios hasta el momento se han utilizado en gran medida en el tratamiento primario de las aguas residuales, ya que, a pesar de ser capaces de tratar grandes cargas orgánicas, los efluentes producidos en los tratamientos anaerobios no presentan la calidad necesaria para su vertido. Por ello es común emplear los sistemas anaerobios combinados con otros post-tratamientos, como con tratamientos aerobios o con otras tecnologías (de Lemos Chernicharo 2007).

1.3.1. Principios

La degradación por anaerobiosis realiza la conversión de la materia orgánica presente en el agua residual a metano y CO_2 , principalmente, en ausencia de oxígeno. En este proceso intervienen diferentes poblaciones bacterianas, actuando cada uno de estos grupos en la metabolización de distintos compuestos orgánicos creando una cadena metabólica. Esta cadena de reacciones se resume en Figura 1.3 y las reacciones metabólicas más importantes del proceso se recogen en la Tabla 1.5 (de Lemos Chernicharo 2007, Appels, Baeyens et al. 2008, Kondusamy and Kalamdhad 2014).

1. **Fases de hidrólisis.** Esta fase es con la comienza la degradación anaerobia, se produce la ruptura de moléculas orgánicas poliméricas en otras moléculas de cadenas más cortas. Una parte importante de los residuos orgánicos suelen ser compuestos orgánicos de cadenas largas (polisacáridos, proteínas y lípidos), es necesaria la ruptura de estas moléculas en otras más simples para que el resto de bacterias puedan acceder a la energía que contienen. Los productos de esta hidrólisis

son moléculas de bajo peso molecular como los azúcares, los aminoácidos, los ácidos grasos y los alcoholes. Mediante este paso algunos compuestos se hacen solubles, y por lo tanto asimilables por otros microorganismos.

2. **Fases de acidogénesis.** Se produce la fermentación de las moléculas producidas en la hidrólisis. Estos compuestos son fermentados a ácidos grasos con bajo número de carbonos (AGVs) como los ácidos acético, fórmico, propiónico y butírico, así como compuestos reducidos como el etanol, además de H_2 y CO_2 .

Las comunidades bacterianas que intervienen en la hidrólisis y la acidogénesis pertenecen al mismo grupo, por ello, en algunas ocasiones estas dos fases se tratan como una sola fase. Las bacterias de este grupo son anaerobias facultativas y los géneros más frecuentes que participan son los miembros de la familia *Enterobacteriaceae*, *Bacillus*, *Peptostreptococcus*, *Propionibacterium*, *Bacteroides*, *Micrococcus* y *Clostridium*.

Tabla 1.5. Principales reacciones en el proceso de digestión anaerobio de la materia orgánica

Acidogénesis	Fermentación de glucosa a acetato	$Glucosa + 4H_2O \rightarrow CH_3COO^- + 4H^+ + 4H_2$
	Fermentación de glucosa a butirato	$Glucosa + 2H_2O \rightarrow C_4H_7O_2 + 2HCO_3^- + 3H^+ + 2H_2$
	Fermentación de butirato a acetato y H_2	$Butirato + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + H_2$
	Fermentación de propionato a acetato	$Propionato + 3H_2 \rightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + H_2$
Acetogénesis	Acetogénesis a partir de H_2 y CO_2	$HCO_3^- + H^+ + 4H_2 \rightarrow CH_3COO^- + 2H_2O$
Metanogénesis	Metanogénesis a partir de H_2 y CO_2	$HCO_3^- + 4H_2 \rightarrow 4CH_4 + 3H_2O$
	Metanogénesis a partir de acetato	$Acetato + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^- + H^+$

3. **Fases de acetogénesis.** Para que se produzca la metanogénesis, los productos formados en la fermentación deben ser oxidados a acetato, CO_2 y H_2 . Esta oxidación

la realizan un grupo denominado organismos acetógenos productores obligados de hidrógeno (OHPA). Aunque en ambientes anaerobios la energía disponible es baja, y la mayoría de estas reacciones consume energía, el proceso es posible gracias a una asociación conocida como relación sintrófica o transferencia interespecífica de hidrógeno. Esta relación consiste en el acoplamiento de la actividad de las bacterias OHPA, generados de H_2 , con las bacterias consumidoras de H_2 (metanógenos hidrogenofilicos), manteniendo una presión parcial de H_2 a un nivel adecuado lo que permite un balance energético favorable para que pueda producirse la conversión de los AGVs a acetato e hidrógeno.

En esta fase se distinguen dos grupos de bacterias las homoacéticas, anaerobias estrictas que solo producen acetato e incluyen una variedad de bacterias como: *Clostridium aceticum*, *Clostridium formicoaceticum* y *Acetobacterium woodii*. Y las bacterias heteroacética, forman otros productos además del acetato, se pueden distinguir: *Syntrobacter wohnii*, *Syntrobacter buswelli* y *Syntrobacter wolfei*.

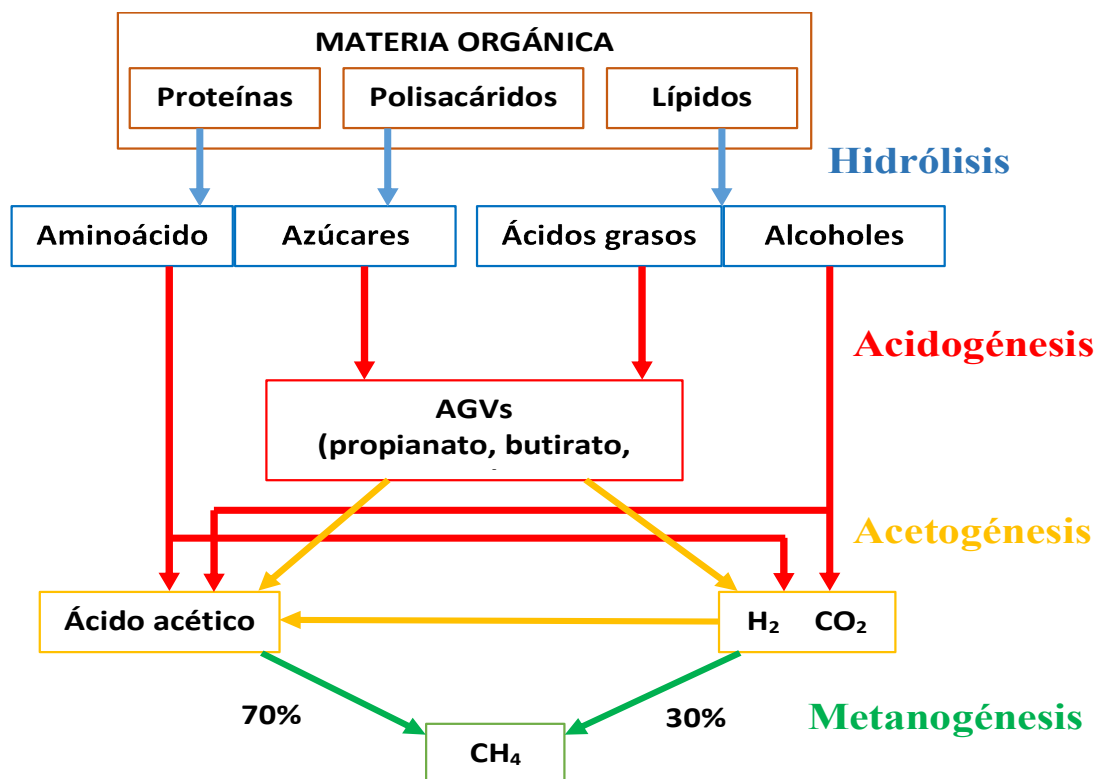


Figura 1.3. Diferentes etapas en las que se produce digestión anaerobia de la materia orgánica.

- 4. Fases de metanogénesis.** Los microorganismos que actúan en esta fase final del proceso de degradación anaerobio son bacterias y arqueas anaerobias estrictas y producen metano como principal producto del metabolismo energético. Las bacterias metanogénicas reducen el CO_2 a metano o convierten el acetato a metano.

Estas transformaciones involucran dos grupos metanogénicos que son los encargados de llevar a cabo las transformaciones mencionadas anteriormente: hidrogenotróficas y acetotróficas.

- **Metanogénesis hidrogenófila**, los microorganismos responsables de este proceso reducen el CO_2 a CH_4 , es un proceso en el que se genera energía. Son responsables de la producción del 30% del metano total producido en la degradación anaerobia de la materia orgánica. Las principales bacterias que intervienen son: *Methanococcus* sp. y *Methanosarcina barkeri*.

- **Metanogénesis acetoclástica**, es responsable del 70% del metano producido en el proceso. Es una reacción menos energética que la hidrogenófila, aunque también se libera CH_4 en forma gaseosa. Las principales especies que actúan en el proceso son: *Methanosarcina barkeri*, *Methanosarcina mazei* y *Methanotherix soehngenii*.

1.3.2. Parámetros de operación

En la digestión anaerobia existen varios parámetros importantes que afectan al metabolismo de los diferentes grupos de bacterias implicados en el proceso; como el pH, la alcalinidad, la temperatura o los tiempos de retención.

Temperatura

La temperatura tiene un importante efecto en las propiedades físico-químicas de las componentes que forman el sustrato en un sistema anaerobio. Además, influye también en la actividad metabólica y el crecimiento de los diferentes microorganismos implicados en el proceso, y por lo tanto en la tasa y velocidad de degradación del proceso. Las bacterias que participan en la metanogénesis a partir de ácido acético son a las que más afectan las condiciones de temperatura. La temperatura también tiene importantes efectos sobre la

presión parcial de H_2 en el sistema y, en consecuencia, tiene una influencia importante en la relación sintrófica que existe entre las bacterias responsables de la fase de acetogénesis.

Un aumento de la temperatura del sistema (condiciones termofílicas) tiene efectos beneficiosos como la mayor solubilidad de los compuestos orgánicos, una mayor actividad biológica y química, por lo tanto, mayores rendimientos de degradación, así como mayor índice de eliminación de organismos patógenos. También se ha demostrado que en condiciones estables de temperatura los procesos de degradación del ácido propiónico a acetato, CO_2 y H_2 se ven energéticamente favorecidos a temperaturas altas, aunque otros procesos metabólicos como la metanogénesis se ven menos beneficiadas a altas temperaturas. Además operando en condiciones termófilas tiene una serie de efectos sobre el sistema que lo hacen más susceptible a sufrir condiciones inestables (Rehm, Reed et al. 2000, Boe and Angelidaki 2006, Appels, Baeyens et al. 2008).

Para mantener la estabilidad en el sistema es fundamental mantener las condiciones de temperatura estables, ya que los cambios bruscos o fluctuaciones frecuentes de temperatura en el sistema afectan a los distintos microorganismos implicados, especialmente a los metanogénicos. Cambios de temperatura superiores a $1^\circ C$ al día pueden provocar fallos en el sistema, por lo que es recomendable evitar cambios superiores a $0,6^\circ C/día$ (Turovskiy and Mathai 2006).

pH y alcalinidad

El pH, la alcalinidad y la relación entre AGVs y alcalinidad son una serie de factores que tienen una gran relación entre ellos e influyen de manera muy importante a la estabilidad del proceso. En relación con el pH, cada grupo de microorganismo que intervienen tiene diferentes rangos óptimos de pH; aunque las especies responsables de la fase metanogénica, sin lugar a dudas, son extremadamente sensibles a las condiciones de pH, con un rango óptimo de trabajo muy ajustado, entre 6,7 y 8,0. Por su parte, los microorganismos responsables de la fermentación tienen un rango óptimo de pH muy amplio, entre 4 y 8,5, por lo que no suelen sufrir problemas causados por las condiciones de pH (Boe and Angelidaki 2006, Appels, Baeyens et al. 2008).

Durante el proceso de degradación de la materia orgánica se producen AGVs, como resultado de la ruptura de cadenas orgánicas más complejas, que tienden a disminuir el pH del sistema, esta reducción del pH normalmente se contrarresta mediante la actividad de las bacterias metanogénicas, además estas generan alcalinidad con la producción de CO_2 , amonio y bicarbonato. El pH en un sistema anaerobio está determinado por la concentración de CO_2 en la fase gaseosa y de bicarbonato (u otro álcali) en la fase líquida. Si por la actividad bacteriana la concentración de CO_2 se mantiene constante en la fase gaseosa, el pH puede aumentarse mediante la adición al reactor de bicarbonato. Existe una relación entre la concentración de AGVs y de bicarbonato en el reactor, según la cual si se establece una relación de por lo menos 1,4 de bicarbonato/1 de AGVs el sistema se mantiene dentro de niveles de estabilidad capaz de regular aumentos puntuales de AGVs sin desestabilizar el sistema (Appels, Baeyens et al. 2008).

Tiempos de retención

El TRS es una media del tiempo que los sólidos permanecen en el reactor, mientras que el TRH es el tiempo medio que el agua permanece en el reactor. Todos los pasos del proceso de digestión anaerobio van a estar influidos por el TRS, una disminución del TRS supone una disminución del tiempo de reacción. Por lo tanto, cada vez que se elimina lodo del reactor la velocidad de crecimiento de las bacterias debe asegurar una sustitución de las bacterias eliminadas para poder mantener el nivel de reacción y no sufrir problemas en el equipo (Turovskiy and Mathai 2006, Appels, Baeyens et al. 2008).

Tiempo de retención de sólidos inferiores a 5 días son insuficientes para una digestión estable, ya que se produciría una acumulación de AGVs por la eliminación de bacterias metanogénicas a mayor ritmo de su capacidad de crecimiento. Con TSR entre 5 y 8 días la concentración de AGVs, por lo general, se seguirán manteniendo altos. Una digestión estable se consigue con TRS entre 8 y 10 días, la concentración de AGVs se reduce y se pueden digerir los lípidos; para TRS superiores a 10 días el estado estacionario se establece y aumenta la producción de biogás (Appels, Baeyens et al. 2008).

1.3.3. Tratamiento termófilo

Los tratamientos anaerobios se aplican normalmente en dos rangos de temperatura, condiciones mesófilas (30 – 40 °C) y condiciones termófilas (45 – 60°C), aunque lo más común es aplicar un tratamiento mesófilo debido a sus menores costes de operación por la menor necesidad de calentamiento. A pesar del mayor coste energético, existe un gran interés en el tratamiento anaerobio termófilo gracias a una serie de ventajas que consigue. En los tratamientos termófilos se puede alcanzar una mayor producción de biogás con mayor concentración de metano, también se conseguiría una reducción del tiempo de residencia hidráulica, gracias al metabolismo más activo de estas bacterias, que permiten una velocidad de degradación orgánica mayor, se han llegado a reportar índices de crecimiento microbiano 2 o 3 veces superiores que en los reactores mesófilos (Mladenovska and Ahring 2000, Boušková, Dohanyos et al. 2005). Pero estos tratamientos termófilos también han despertado un gran interés por su gran capacidad para la eliminación de patógenos, la alta reducción de patógenos presentes en su efluentes se cree que se debe tanto a las condiciones de temperatura en las que se trabaja como a la mayor capacidad de las bacterias termófilas para destruir estos patógenos (Gannoun, Bouallagui et al. 2009, Suwannopadol, Ho et al. 2012, Tian, Zhang et al. 2015).

A pesar de los beneficios que puede suponer el tratamiento en condiciones termófilas, la implantación de estos sistemas no está muy extendida en el tratamiento de aguas residuales, ya que además de sus mayores costes de operación, también es un proceso más complejo de controlar y su arranque puede ser muy complicado (Suwannopadol, Ho et al. 2012). El arranque del proceso anaerobio termófilo es la restricción más importante, al igual que sucede en el tratamiento anaerobio en condiciones mesófilas, el correcto desarrollo de los distintos grupos de microorganismos que intervienen en el proceso, y especialmente de la arqueas metanogénicas, es la clave para un tratamiento exitoso.

Debido a la escasez de tratamientos termófilos es complicado conseguir bacterias termófilas desarrolladas para iniciar el tratamiento, por lo que normalmente se emplea lodo mesófilo como inóculo para el desarrollo de la microbiota termófila (Forster-Carneiro, Pérez et al. 2008). Esta transformación es posible ya que en el fango mesófilo anaerobio hay presentes en torno a un 9% de bacterias termófilas y 1% de bacterias termófilas

obligadas (Boušková, Dohanyos et al. 2005). La transformación del inóculo mesofílico es un proceso que requiere bastante tiempo, llegando a ser necesarios 2 meses o más para conseguir el desarrollo de las bacterias termófilas (De la Rubia, Romero et al. 2005, Tian, Zhang et al. 2015). Actualmente existen 2 estrategias para la transformación de lodo mesófilo en termófilo: aumento de temperatura paso a paso o de un solo salto (Boušková, Dohanyos et al. 2005).

La microbiota anaeróbicas, especialmente las metanogénicas, son sensibles a los cambios de temperatura. Por lo que al realizar el salto de temperatura de mesófilo a termófilo se producirá una destrucción de gran parte de los microorganismos presentes, especialmente metanogénicos, con la consecuencia de una gran acumulación de hidrógeno y AGVs. La adaptación del fango con incrementos pequeños de temperatura hasta llegar a las condiciones óptimas termófilas se realiza pensando que estos pequeños incrementos ayudarán a las bacterias metanogénicas a ir adaptándose a los cambios de temperatura y, así, se pueda mantener cierta estabilidad en el reactor (De la Rubia, Romero et al. 2005, Tian, Zhang et al. 2015). Sin embargo, se ha demostrado que frente a esta idea el incremento de temperatura en un solo salto puede acortar de manera importante el tiempo de transición entre los dos estados (Boušková, Dohanyos et al. 2005).

La clave en el arranque de cualquier reactor anaerobio es la creación de una comunidad estable de microorganismos, en la que las especies metanogénicas representan el último paso del proceso y por tanto son claves en el éxito del tratamiento. Al realizar el salto de temperatura en un solo paso se consigue favorecer las escasas especies termófilas presentes en el proceso mesófilo encuentren unas condiciones favorables y más ventajosas para la rápida colonización del reactor, este es el motivo que se acepta como el principal para la mayor rapidez en la transición de mesófilo a termófilo según la técnica emplea (Boušková, Dohanyos et al. 2005, Tian, Zhang et al. 2015).

1.3.4.Reactores

Los diseños utilizados para digestión anaerobia pueden clasificarse en función de su capacidad para mantener altas concentraciones de microorganismos en el reactor,

siguiendo diferentes métodos. Por ello, los reactores anaerobios se pueden dividir en dos grupos generales: reactores convencionales y reactores de alta carga; estos últimos se diferencian por su capacidad de mantener altas concentraciones de bacteria activa (de Lemos Chernicharo 2007, Appels, Baeyens et al. 2008).

Los sistemas anaerobios convencionales se caracterizan por la ausencia de sistemas de retención de biomasa, lo cual dificulta mantener concentraciones altas de biomasa en los reactores. Esto implica que los reactores se deben diseñar con largos tiempos de retención hidráulica para permitir el desarrollo de la biomasa necesaria, y, por tanto, la carga volumétrica (CV; $\text{kgDQO}/\text{m}^3_{\text{reactor}}$) a la que pueden trabajar estos reactores es baja. Los principales sistemas convencionales son: digestor anaerobio de lodos, fosa séptica y lagunas anaerobias (Appels, Baeyens et al. 2008).

Digestor anaerobio de lodos

El digestor anaerobio de lodos es un sistema empleado principalmente para la estabilización de lodos, procedentes de planta de tratamiento de aguas residuales, o para el tratamiento de efluentes industriales con alta concentración de sólidos en suspensión. Los reactores suelen tener diseños sencillos, un reactor con una cubierta circular, y con cierto grado de inclinación en el fondo del tanque para permitir la sedimentación y eliminación de los sólidos más concentrados. Para mejorar el rendimiento de estos sistemas se pueden incorporar mecanismos de agitación y de calentamiento (de Lemos Chernicharo 2007).

Fosas sépticas

Las fosas sépticas cumplen varias funciones de forma simultánea, ya que sirven para eliminar sólidos por sedimentación, otros compuestos por flotación, y a su vez, actúa como digestor de baja carga. Estos reactores siguen teniendo un uso muy extendido en el mundo, ya que se utilizan de forma común en el tratamiento primario de las aguas residuales urbanas en comunidad pequeñas. Para mejorar la efectividad del tratamiento biológico se puede introducir un sistema de recirculación desde la parte baja de la fosa hacia arriba para mejorar el contacto con la biomasa de la materia disuelta (de Lemos Chernicharo 2007).

Lagunas anaerobias

Las lagunas anaerobias son una buena alternativa como tratamiento biológico en lugares con climas cálidos, en estos casos se suele trabajar junto con lagunas facultativas. Se emplea para el tratamiento de corrientes con alta carga orgánica, ya que a pesar de la baja carga volumétrica que tienen se trabaja con grandes dimensiones comparado con un reactor (de Lemos Chernicharo 2007).

Para conseguir trabajar en sistemas anaerobios con bajos TRH es necesario establecer altos tiempos de retención de sólidos (TRS), de biomasa, y esto se consigue incorporando mecanismos de retención de biomasa. Mediante estos mecanismos se crean los llamados reactores anaerobios de alta carga. A su vez, dentro de este tipo de sistemas se diferencian dos grupos generales. Reactores con biomasa adherida, en los que las bacterias activas están fijadas sobre diferentes sistemas, los reactores más característicos que emplean esta tecnología son de lecho fijo, de contactores biológicos rotatorios y de lecho expandido. Por otro lado, se encuentran los reactores con biomasa dispersa, en estos sistemas las bacterias se encuentran libres en forma de gránulos o flóculos; la capacidad de estos reactores depende en gran medida de la capacidad de formar flóculos de la biomasa. Los sistemas más empleados con biomasa dispersa son los reactores de dos fases, reactores con deflectores y reactores anaerobios de flujo ascendente (de Lemos Chernicharo 2007, Appels, Baeyens et al. 2008).

Reactores de lecho fijo

Entre los reactores de lecho fijo los más comunes son los filtros anaerobios que tienen en su interior un material fijo sobre el que crece la biomasa adherida o flóculos que se mantiene en el interior del relleno. La degradación de la materia orgánica se consigue haciendo circular el agua residual a través de este material para que entre en contacto con la biomasa. Aunque parte de la biomasa se pierde durante el proceso, se consiguen TRS de hasta 20 días, trabajando con TRH muy inferiores; esta combinación de largo TRS y bajo TRH hace que sea posible tratar aguas con bajas cargas orgánicas. El problema principal de estos sistemas viene con la acumulación de biomasa en el fondo del reactor, afectando a la hidráulica el sistema (de Lemos Chernicharo 2007).

Contactadores biológicos anaerobios

Los sistemas de contactores biológicos anaerobios o biodiscos anaerobios son similares a los biodiscos aerobios, la biomasa se encuentra adherida sobre unos soportes los cuales se encuentre distribuidos en forma de disco. Para evitar el contacto con el aire cuando los discos rotan, estos se encuentran en el interior de un reactor cerrado, y al no necesitar aire la parte de disco sumergida es mayor. Al estar adherida la biomasa se consigue una relación entre TRS y TRH muy alta, además la velocidad de giro de los discos está diseñada para que el exceso de biomasa se desprenda de los discos evitando que se produzcan bloqueos en los biodiscos (de Lemos Chernicharo 2007, Cortez, Teixeira et al. 2008).

Reactores de lecho expandido y fluidizado

Con los reactores de lecho expandido y fluidizado se consigue solucionar prácticamente el problema de la limitación de difusión del sustrato, que está asociado a los reactores de lecho fijo. En estos sistemas la biomasa crece en películas de pequeño grosor adherido sobre pequeñas partículas, frente a los lechos fijos donde se forma gruesas capas de biomasa sobre partículas de tamaño de medio. Gracias a esta mejora en el contacto biomasa sustrato se consigue reducir el TRH. Los reactores de lecho expandido consisten en estructuras cilíndricas rellenas de partículas inertes con tamaños entre 0,3 y 3 mm, de diferentes materiales, sobre los que crece la biomasa. El lecho se expande mediante un flujo ascendente de líquido a gran velocidad, que se consigue recirculando el agua residual, manteniendo el lecho expandido entre 10 o 20% su volumen. En el reactor anaerobio fluidizado se emplea el mismo principio, pero se trabaja con distintos tamaños de partículas y niveles de expansión del lecho. Las partículas tienen un diámetro entre 0,5 y 0,7 mm, a una velocidad de flujo ascendente suficientemente alta como para fluidizar el lecho, sucede cuando se igualan las fuerzas gravitacionales y las fuerzas de arrastre hacia arriba. En este caso el lecho se expande entre un 30 y un 100%. Con estos sistemas se alcanzan altas tasas de eliminación con bajos tiempos de retención tanto con aguas residuales con bajas cargas como con aguas altamente cargadas, especialmente con el lecho fluidizado (Demirel, Yenigun et al. 2005, de Lemos Chernicharo 2007).

Reactores de dos fases

Dentro de los sistemas de biomasa dispersa, los reactores de dos fases están compuestos de 2 reactores, en un primer reactor se trabaja en condiciones de mezcla completa, seguido de un segundo reactor donde se realiza la separación de sólidos y su retorno al primer reactor. El reactor de separación mantiene dentro del sistema la biomasa y los sólidos aún no hidrolizados, estos se devuelven al primer reactor donde se mezclan con el agua residual. La principal dificultad del sistema es la separación y concentración de los sólidos, debido a la generación de biogás los flóculos tienden a flotar en lugar de sedimentar (Demirel, Yenigun et al. 2005, de Lemos Chernicharo 2007, Appels, Baeyens et al. 2008).

Reactores con deflectores

El reactor con deflectores (baffles) es similar a la fosa séptica pero formado por múltiples tanques o cámaras en serie y mejorando el sistema de alimentación a cada cámara. Esto se consigue colocando deflectores verticales obligando al líquido a hacer un movimiento secuencial de subida y bajada, para conseguir un mejor contacto con la biomasa que se encuentra en el fondo del tanque. Aunque pueden producirse importantes pérdidas de biomasa si no se disponen de elementos adicionales para su retención (de Lemos Chernicharo 2007).

Reactores anaerobios de flujo ascendente

Los reactores anaerobios de flujo ascendente (UASB) funcionan con un flujo ascendente de las aguas residuales a través de un denso lecho fangoso con gran actividad microbiana. En el lecho se forman distintas capas, desde la parte inferior donde se encuentran partículas densas y granuladas con gran capacidad de sedimentación (lecho fangoso), hasta la parte superior donde se sitúan fango ligero y disperso (manto fangoso). La degradación de la materia orgánica tiene lugar en toda la zona de reacción, desde el lecho al manto fangoso, el agua residual entra por la parte inferior y el efluente sale a través de un tanque interno de sedimentación situado en la parte superior. Mediante el flujo

del agua residual y del biogás se consigue la mezcla del fango. Aunque las partículas y flóculos más ligeros de la parte superior pueden salir junto con el efluente, la tasa de retención es suficientemente alta para mantener un equilibrio con el crecimiento de los organismos metanogénicos. Uno de los principios que consiguen una alta eficiencia de este sistema es la capacidad de desarrollar una biomasa con alta actividad, se consigue seleccionando la biomasa más activa y eliminando la materia menos activa en el arranque del reactor. Otro factor importante es la situación en la parte superior del reactor de un sistema de separación de sólidos y gases, permitiendo la eliminación de los gases contenidos en la mezcla líquida se mejora la sedimentación de los sólidos. Estos reactores están muy extendidos, debido a la simpleza de su diseño y funcionamiento, se aplican con alto rendimiento tanto en el tratamiento de aguas con baja carga, como con aguas con altas cargas, aunque en estos casos funcionan mejor en zonas de climas cálidos (de Lemos Chernicharo 2007, Chan, Chong et al. 2009, Powar, Kore et al. 2013) (Khan, Gaur et al. 2011).

Reactor anaerobio de lecho fangoso granular expandido

Otro sistema anaerobio muy similar al reactor UASB es el reactor anaerobio de lecho fangoso granular expandido, este reactor se diferencia del sistema UASB por el tipo de fango y el grado de expansión del lecho fangoso. En este reactor hay varios tipos diferentes de fango, no como en el UASB que se distinguía lecho fangoso y manto fangoso, además la mayor velocidad hidráulica mantiene el lecho expandido dotando al reactor de una mejor mezcla hidráulica y mejor contacto biomasa/sustrato. Estos reactores son muy eficaces en el tratamiento de efluentes muy cargados, con material soluble, aunque la concentración elevada de sólidos en suspensión afectan a las características granulares del fango (de Lemos Chernicharo 2007, Limei, Yuming et al. 2009, Puyol, Mohedano et al. 2009).

Reactor anaerobio con recirculación interna

El reactor anaerobio con recirculación interna es una modificación del reactor UASB diseñado para alcanzar una alta eficacia trabajando con altas cargas orgánicas. Cuando se

busca trabajar con altas cargas orgánicas es fundamental mejorar la separación gas, líquido, sólido, ya que la turbulencia causada por la producción de gases dificulta la retención de biomasa. En estos reactores UASB modificados, esta separación se realiza en dos fases. Los reactores con recirculación interna consisten en un reactor UASB con dos compartimentos; en el primer compartimento tiene lugar la separación de la mayor parte de la biomasa, los gases acumulados en este primer compartimento empujan la mezcla de gas, líquido y sólido formada a la parte superior del reactor; en el segundo compartimento tiene lugar la separación gas/sólido con la que se asegura una elevada retención de biomasa, finalmente la mezcla sólido/líquido que queda es recirculada al lecho fangoso (Saravanan and Sreekrishnan 2006, de Lemos Chernicharo 2007).

Biorreactores de membrana

Por último, se están comenzando a desarrollar un nuevo tipo de reactores de alta carga, los biorreactores de membrana (BRM) (Skouteris, Hermosilla et al. 2012). Estos son reactores en los que se consigue separar de manera efectiva el TRH y el TRS. Gracias a esto se consiguen grandes concentraciones de biomasa activa en el reactor, reduciendo de manera importante el TRH, y además produce un efluente de muy alta calidad, por lo que en muchos casos se utiliza como último tratamiento antes de su vertido. De entre los diferentes reactores anaerobios existentes o en desarrollo, los BRMs son los que muestran un mayor potencial de tratamiento de aguas residuales, tanto con altas cargas como con bajas, así como capacidad de asimilación de cambios en los caudales (Le-Clech 2010, Hoinkis, Deowan et al. 2012, Lin, Peng et al. 2013).

De entre las distintas tecnologías existen para la aplicación de tratamiento anaerobios, los reactores BRM se consideraron que ofrecían las mejores características para la solución del problema planteado. Los reactores de lecho fijo y los contactores biológicos debido a su funcionamiento con relleno o soporte requieren mucho espacio para su instalación, además de tener un funcionamiento complejo cuyo buen funcionamiento depende de numerosos factores. En cuanto a los distintos tipos de reactores basados en la tecnología del lecho expandido o fluidizado o de flujo ascendente, a pesar de la capacidad

de tratamiento de aguas altamente cargadas con gran capacidad de retención de sólidos, para su funcionamiento requieren de un gran consumo energético, además de un volumen relativamente elevado en el caso de los reactores expandidos o fluidizados. Los reactores BRM además de tener la capacidad de tratamiento de aguas altamente cargadas en un reactor anaerobio sencillo, cuya operación no requiere especial atención más de lo que requiere cualquier sistema anaerobio, también tienen la capacidad de retención de sólidos en el reactor muy alta, con lo que se consigue reducir el tamaño del reactor, el punto más delicado de esta tecnología es el funcionamiento de un sistema de membranas que sea eficiente y no suponga grandes gastos de operación al sistema. Por ello, se estudiará en profundidad el funcionamiento de los sistemas BRM-An y especialmente la mejor solución para poder trabajar con el sistema de membranas.

1.4. BIORREACTORES CON MEMBRANA

Los reactores biológicos de membrana (BRMs) consisten en la combinación de un reactor de fangos activos con un sistema de filtración. En el reactor biológico tiene lugar la digestión de la materia orgánica, como en cualquier tratamiento biológico. Sin embargo, la separación del efluente y la biomasa, en lugar de realizarse por precipitación de los sólidos, se hace a través de membranas porosas, las cuales consiguen la retención completa de los microorganismos del sistema. Esta separación mediante sistema de membranas consigue una muy eficiente separación del efluente y de los sólidos; manteniendo una alta concentración de biomasa en el reactor, largo TSR, y a su vez se trabaja con un corto TRH (Bohdziewicz, Neczaj et al. 2008, Skouteris, Hermosilla et al. 2012). Estos reactores están diseñados para trabajar tanto con aguas residuales industriales como aguas urbanas.

En la Tabla 1.6 se presenta una comparación entre los sistemas BRM y los tratamientos biológicos más comúnmente utilizados, tratamiento convencional de fangos activos. El resultado de la separación líquido/sólido mediante membranas es un efluente de muy alta calidad, con una concentración apenas detectable de SS (Skouteris, Hermosilla et al. 2012). El agua tratada puede considerarse como un efluente procedente de tratamiento terciario, lo que hace que no se necesario un posterior sistema de separación por gravedad, reduciendo el impacto de la instalación (Gander, Jefferson et al. 2000, Skouteris,

Hermosilla et al. 2012). A su vez, se mantiene un TRS muy elevado, consiguiendo una alta concentración de biomasa en el reactor; su principal consecuencia es la reducción del tamaño del reactor ya que con la mayor concentración de sólidos se consigue reducir el TRH del agua a tratar (Hütter, Kramer-Schafhalter et al. 2000, Skouteris, Hermosilla et al. 2012). Además, el sistema BRM consigue mejorar de manera significativa el proceso biológico, permitiendo al reactor asimilar mejor los cambios en las corrientes contaminantes, gracias a la alta concentración de biomasa activa que se mantiene en el biorreactor (Lettinga 1995, Bohdziewicz, Neczaj et al. 2008).

Tabla 1.6. Comparación entre procesos convencionales de fangos activos, aerobios y anaerobios, y procesos BRMs, aerobios y anaerobios (Lin, Peng et al. 2013).

	Trat. aerobio convencional	Trat. anaerobio convencional	BRM aerobio	BRM anaerobio
Eliminación DQO	Alta	Alta	Alta	Alta
Calidad efluente	Alta	Moderada-Pobre	Excelente	Alta
CV	Moderada	Alta	Alta-Moderada	Alta
Producción lodos	Alta	Baja	Alta-Moderada	Baja
Tamaño reactor	Alta	Alta-Moderada	Baja	Baja
Retención biomasa	Baja-moderada	Baja	Total	Total
Requerimiento nutrientes	Alto	Bajo	Alto	Bajo
Requerimiento alcalinidad	Baja	Alta	Baja	Alta-Moderada
Requerimiento energético	Alto	Bajo	Alto	Bajo
Sensibilidad a la Temp.	Bajo	Bajo-Moderado	Bajo	Bajo-Moderado
Tiempo de arranque	2-4 semanas	2-4 meses	< 1 semana	< 2 semanas
Recuperación energética	No	Sí	No	Sí
Tipo de tratamiento	Total	Pretratamiento principalmente	Total	Total o pretratamiento

Aunque la tecnología BRM existe desde hace más de 30 años, no se ha comenzado a desarrollar e implantar hasta esta última década, ya que, gracias a innovaciones técnicas, principalmente en el desarrollo de membranas, se han conseguido hacer estos sistemas económicamente viables (He, Xu et al. 2005, Skouteris, Hermosilla et al. 2012). A pesar de haber superado importantes obstáculos técnicos para su implantación, todavía persisten una serie de problemas asociados a los sistemas BRM (Skouteris, Hermosilla et al. 2012). Los principales problemas están relacionados con el funcionamiento del sistema de membranas, estas pueden ser obstruidas por el fango activo, SS, y compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el sistema, produciendo un fenómeno conocido como ensuciamiento de las membranas, que produce una pérdida de rendimiento en el sistema, y puede llevar a acabar con la vida de las membranas. Por lo que, el control del ensuciamiento de las membranas es esencial para el funcionamiento estable del BRM, y es aquí donde se centran las investigaciones para la mayor implantación de los BRMs (Yamato, Kimura et al. 2006, Lin, Xie et al. 2009, Gao, Zhang et al. 2010, Charfi, Ben Amar et al. 2012, Lin, Peng et al. 2013).

1.4.1. Configuraciones y membranas

En el diseño de reactores BRMs se pueden considerar 2 tipos de clasificación, por una parte, la ubicación del sistema de membranas respecto al reactor biológico, y, por otro lado, el tipo de membranas empleadas, el diseño de las membranas y los distintos materiales que se puedan emplear en su construcción (Skouteris, Hermosilla et al. 2012).

En cuanto a la situación de las membranas se distinguen 2 tipos, sistemas de membranas sumergidas y sistemas de membranas acopladas fuera del reactor (Skouteris, Hermosilla et al. 2012, Lin, Peng et al. 2013). Las dos posibles configuraciones se diferencian además de por la ubicación de las membranas, por la fuerza responsable de la filtración. Según la disposición de las membranas la presión transmembrana (PTM) se aplica al sistema de forma diferente teniendo distinta influencia en la filtración y en el control del ensuciamiento de las membranas, como se ha dicho, aspecto clave para la viabilidad de un BRM (Skouteris, Hermosilla et al. 2012, Lin, Peng et al. 2013). En las Figuras 1.4 se muestran las configuraciones más comunes en el diseño de reactores BRM.

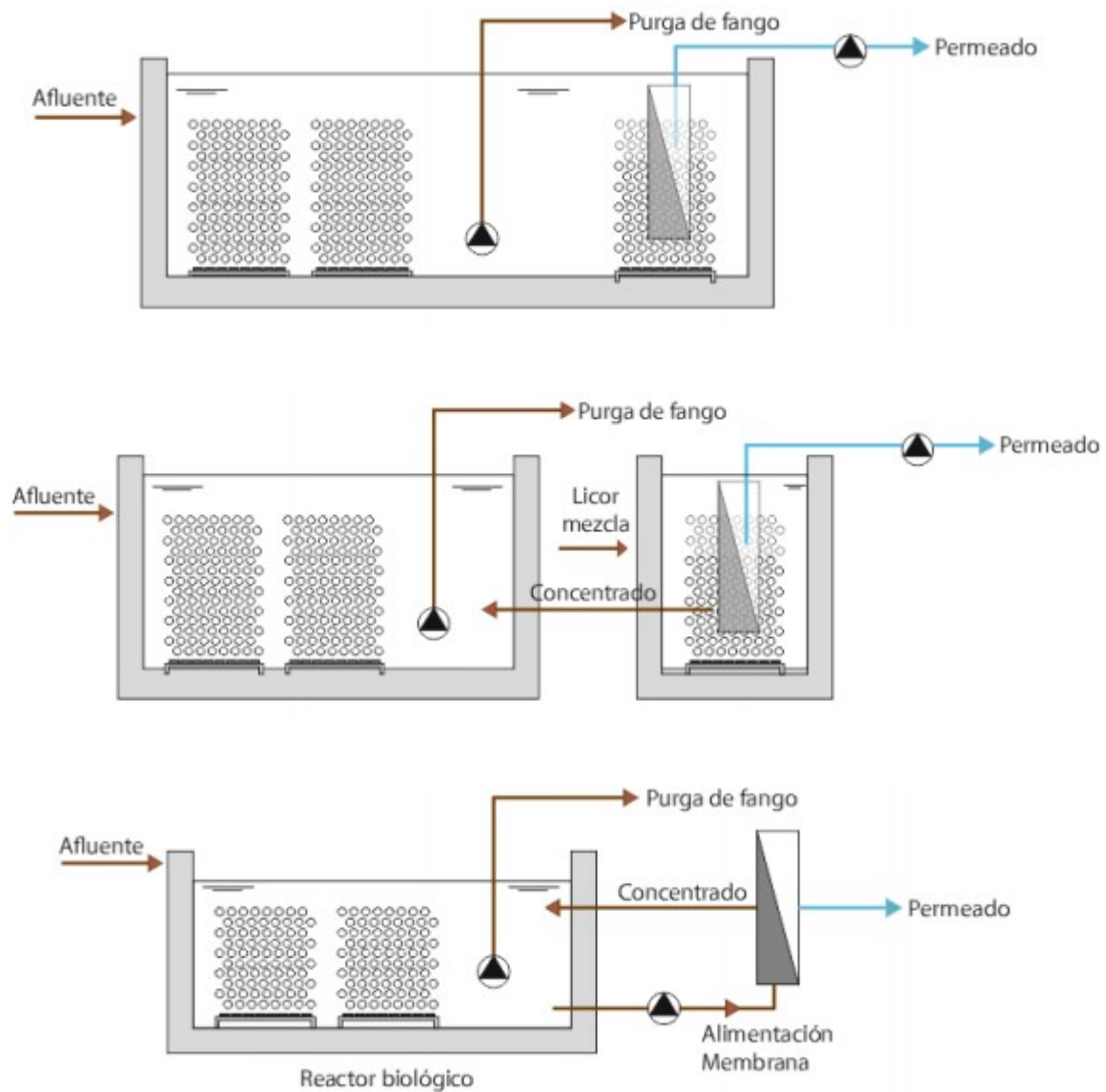


Figura 1.4. i) Esquema de biorreactor con membranas sumergidas, y ii) su variación con membranas externas sumergidas; iii) diseño de BRM con membranas en externas acopladas al reactor. Fuente Biorreactores de membrana (FT-BIO-010).

En los BRMs con membranas sumergidas, el sistema de filtración se sitúa en el interior del biorreactor. La filtración se produce, normalmente, desde el exterior de las membranas porosas hacia el interior utilizando como fuerza impulsora la gravitatoria o aplicando una fuerza de succión (Chiemchaisri, Wong et al. 1993, Lin, Peng et al. 2013).

Mediante la inmersión de las membranas en el reactor biológico se consigue simplificar el diseño de la planta y se tiene un equipo muy compacto, además la energía necesaria para la filtración es relativamente baja. Por contra, el caudal de permeado también es relativamente bajo ya que la fuerza impulsora de la filtración es suave, estos sistemas normalmente trabajan con PTM entre 0,1 y 0,3 bar (Skouteris, Hermosilla et al. 2012). Una variación de los BRM de membranas sumergidas consiste en situar las membranas fuera del reactor biológico pero sumergido en otro reactor donde la principal función es la filtración y no el tratamiento biológico; con esto se consigue mantener un reducido consumo energético ya que la fuerza de filtración sigue siendo la misma, pero se facilita el mantenimiento de las membranas a costa de mayor espacio de la instalación.

En cuanto a los BRMs con membranas externas las membranas se colocan en el exterior del reactor, acoplado a este. Las membranas, en lugar de estar en un tanque, se colocan en módulos con varias membranas, esto supone un diseño más complejo del sistema y la necesidad de mayor espacio para su instalación, pero se facilita el mantenimiento de las membranas y su sustitución. La filtración se realiza recirculando el lodo a alta velocidad de flujo cruzado (VFC), entre 3 y 5 m/s, a través de los módulos de membranas lo que genera una PTM elevada (3 -7 bar). La filtración se produce desde el interior de los tubos de membrana hacia el exterior, el flujo de permeado es perpendicular a la dirección de circulación principal del lodo por los tubos de membranas, por eso se llama filtración de flujo cruzado. La alta PTM aplicada consigue elevados flujos de efluente en los BRMs con membranas externas, además este sistema proporciona un mayor control hidrodinámico del ensuciamiento de las membranas, ya que genera turbulencia que desprende la capa de fango adherida a la pared de la membrana, pero a su vez VFC excesivamente elevadas afecta negativamente a los flóculos de bacterias y, por tanto, a la actividad de las bacterias (Choo and Lee 1996, Lin, Peng et al. 2013). La necesidad de recircular el lodo y la alta velocidad que se aplica suponen un elevado consumo energético en el sistema, que puede ser compensado si se consigue un mejor control del ensuciamiento de las membranas alargando así su vida útil (Skouteris, Hermosilla et al. 2012).

Lo más común en la filtración en BRM es utilizar membranas de microfiltración (MF) o de ultrafiltración (UF), estas se pueden construir en forma de fibra hueca, placa plana o tubular (Skouteris, Hermosilla et al. 2012, Lin, Peng et al. 2013). Las membranas de fibra hueca son las más utilizadas, ya que suelen ser las más baratas de construir y de operar y proporcionan un mayor nivel de compactación, si bien son las que ofrecen un menor control hidrodinámico sobre el ensuciamiento, por lo que generalmente requieren mayor frecuencia de lavados (Skouteris, Hermosilla et al. 2012, Lin, Peng et al. 2013). Frente a estas, las membranas de placa plana son muy interesantes por dar mucha estabilidad a la filtración y su facilidad para la limpieza y sustitución de las membranas, y aunque son más caras de construir que las membranas de fibra hueca su mayor estabilidad en la filtración y resistencia al ensuciamiento las hacen muy interesantes (Skouteris, Hermosilla et al. 2012, Lin, Peng et al. 2013). Las membranas tubulares se construyen en módulos con varias membranas tubulares iguales. Presentan grandes ventajas, como son el bajo nivel de ensuciamiento que exhiben, el hecho de funcionar bien con líquidos con gran concentración de sólidos en suspensión y viscosos, y su limpieza y sustitución relativamente fáciles y aplicables a todo el módulo o a membranas individuales (Charfi, Ben Amar et al. 2012, Skouteris, Hermosilla et al. 2012, Yue, Koh et al. 2015). Sin embargo, las membranas tubulares tienen un nivel muy bajo de empaquetamiento, y un elevado coste de operación por el bombeo del fango, ya que lo más común es operar en sistemas con las membranas fuera del reactor.

Los materiales empleados en la fabricación de estas membranas son principalmente poliméricos, metálicos e inorgánicos (cerámicos). Ya que el coste de las membranas es una de las principales partidas en los sistemas BRM, entre el 45 y el 70% (Lin, Peng et al. 2013), las membranas que emplean materiales poliméricos son las más extendidas actualmente, ya que son las más económicas. Los principales materiales poliméricos utilizados son fluoruro de polivinilideno (PVDF) y poliestersulfona (PES), también se utiliza polietileno, polipropileno y polisulfona (Le-Clech 2010). Las características que hacen más interesantes estos materiales para fabricar membranas es que son termoplásticos con gran fortaleza, además son resistentes a temperaturas elevadas y a la presencia de químicos ácidos, básicos y al envejecimiento. Las membranas fabricadas con materiales cerámicos producen efluentes de calidad tan elevada como las membranas poliméricas pero tienen una permeabilidad (capacidad de filtración por superficie) mucho mayor que estas, membranas cerámicas comerciales tienen permeabilidades de 200-250 L/m²/h, unas 10

veces mayor que los flujos alcanzados con membranas poliméricas comerciales (Lin, Peng et al. 2013). Las membranas inorgánicas pueden ser contralavadas para retirar la torta de sólidos incrustada en su superficie con gran eficacia; aportan además gran resistencia a la corrosión, la abrasión, la temperatura y a su ensuciamiento (Bekir Ersu, Ong et al. 2008, Lin, Peng et al. 2013). Estas membranas están en desarrollo especialmente para usos en BRM anaerobios. Mientras que las membranas fabricadas con materiales metálicos, al igual que las membranas cerámicas, presentan mayor robustez y resistencia al ensuciamiento, además de gran recuperación ante sucesos de ensuciamiento. También tiene resistencia a la corrosión, la oxidación y la temperatura. Sin embargo, las membranas fabricadas en materiales cerámicos y metálicos son más caras que las membranas poliméricas, son interesantes en casos donde el ensuciamiento de las membranas es muy problemático (Lin, Peng et al. 2013).

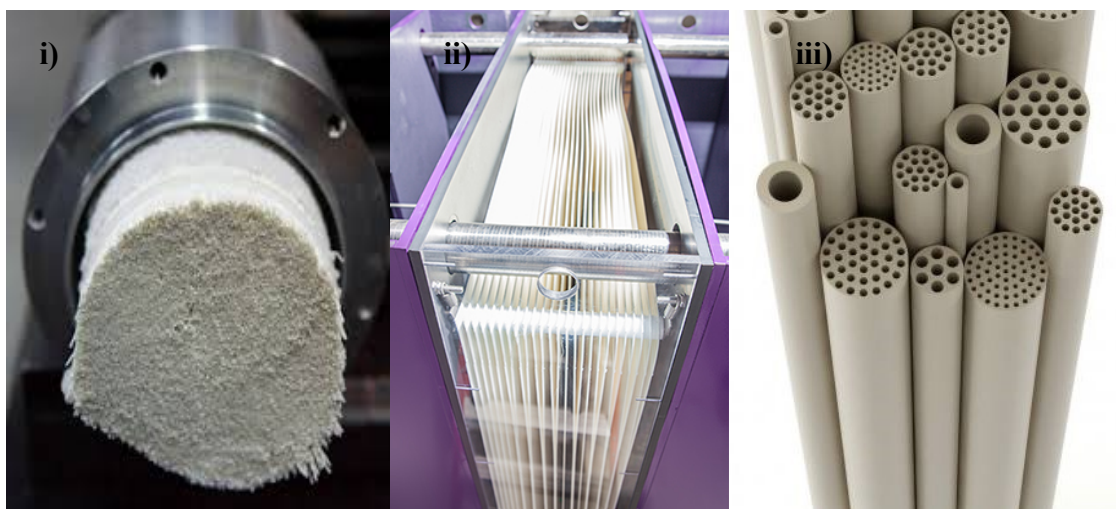


Figura 1.5. Tres principales tipos de membranas utilizadas en BRM-An i) membrana de fibra huecas, ii) membrana de placa plana, y iii) membrana tubular.

1.4.2. Ensuciamiento de las membranas

El ensuciamiento de las membranas es el principal obstáculo para un uso más extendido de las BRMs, este problema afecta especialmente a los AnBRM, tanto en el

tratamiento de aguas residuales urbanas como industriales. El ensuciamiento de las membranas provoca una pérdida de rendimiento en el proceso de filtración, un aumento de los costes energéticos por una mayor pérdida de presión, la necesidad de aplicar lavados químicos a las membranas, y, la necesidad de reemplazamiento cuando el ensuciamiento es irreversible. Actualmente existen números estudios que explican diferentes mecanismos que producen el ensuciamiento. A partir del conocimiento de estos mecanismos será posible establecer distintas medidas preventivas o correctivas de este fenómeno. El ensuciamiento se produce como resultado de la interacción entre el material de la membrana y los compuestos en suspensión del lodo, influido por parámetros tanto bióticos como abióticos del lodo (Charfi, Ben Amar et al. 2012, Lin, Peng et al. 2013). Independientemente del tipo de ensuciamiento y del sistema con el que se trabaje, este aparece inicialmente con el bloqueo de los poros de las membranas seguido por la formación de una torta de residuos.

Para el estudio del ensuciamiento de las membranas se pueden aplicar distintos tipos de clasificaciones, dependiendo del punto de vista desde el que se quiera analizar. Así el ensuciamiento se puede clasificar como reversible o irreversible. El ensuciamiento reversible es aquel que se puede eliminar, ya sea por técnicas físicas como los contralavados o en sistemas con flujo cruzado mediante relajación de la filtración, o mediante técnicas químicas de limpieza, normalmente implica el empleo de reactivos ácidos y/o básicos para eliminar los compuestos orgánicos e inorgánicos adheridos a la membrana. El ensuciamiento irreversible es aquel no puede ser eliminado por ninguna técnica de limpieza (Lin, Peng et al. 2013), lo que supone la necesidad de sustitución de la membrana. El ensuciamiento reversible que puede ser eliminado por técnicas físicas se debe principalmente a la deposición externa de material en la membrana; mientras que el ensuciamiento que requiere de limpieza química para su eliminación se debe a la obstrucción de los poros y residuos fuertemente unidos a la membrana. Si existe ensuciamiento eliminable en la membrana (reversible) al continuar con la filtración puede resultar en la transformación de la capa adherida (torta) en ensuciamiento solo eliminable por métodos químicos (Gao, Lin et al. 2011, Lin, Peng et al. 2013). Por ello, muchos estudios han analizado los mecanismos de formación de estas tortas para prevenir la formación de ensuciamiento no eliminable por métodos físicos. La formación de la torta es un proceso complejo en el que intervienen numerosos factores y en los BRM-An se ha

visto que tienen una capacidad de eliminación relativamente baja en comparación con los BRM aerobios debido a las diferentes propiedades de los fangos.

El ensuciamiento de la membrana puede ser interno, causado por el bloqueo de los poros, o externo, debido a la formación de una torta sobre la superficie de la torta. El ensuciamiento producido por la torta suele ser reversible, mientras que el ensuciamiento producido por el bloqueo de los poros normalmente es de tipo irreversible. Aunque los restos celulares por su tamaño son capaces de penetrar en el poro y bloquearlo, se ha visto que el ensuciamiento interno de los poros se debe principalmente a materia inorgánica precipitada (Aquino, Hu et al. 2006, Zhang, Padmasiri et al. 2007, Skouteris, Hermosilla et al. 2012).

Las impurezas causantes del ensuciamiento puede ser bien material de origen biológico o inorgánico (Liao, Kraemer et al. 2006, Charfi, Ben Amar et al. 2012) (Skouteris, Hermosilla et al. 2012). Los restos biológicos que tienen mayor influencia en el ensuciamiento son los productos microbianos solubles (PMS), los cuales se ha visto que son más complejos en sistema anaerobios que en los aerobios, sustancias poliméricas extracelulares (SPE), clusters biopoliméricos, y células microbianas; teniendo un papel importante la composición de la biomasa (Gao, Lin et al. 2010, Skouteris, Hermosilla et al. 2012, Lin, Peng et al. 2013). El ensuciamiento producido por material biológico se debe a la interacción entre la membrana y compuestos biológicos en el que partículas coloidales o restos celulares comienzan bloqueo poros de la membrana. Los restos celulares tienen tamaños que permiten penetrar e incrustarse en los poros de la membrana fácilmente, bloqueándolos y así se acumulan más restos celulares (Gao, Zhang et al. 2010, Lin, Peng et al. 2013). Las SPE actúan como pegamento adhiriéndose a las paredes de la membrana, siendo iniciadores del proceso de ensuciamiento, se ha observado que la concentración de sustancias extracelulares y productos microbianos en la torta son los principales causantes de esta (Lin, Xie et al. 2009, Mahendran, Lin et al. 2010, Gao, Lin et al. 2011).

Restos inorgánicos presentes en el efluente también son responsable del ensuciamiento en las membranas, se debe principalmente a la estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Yoon, Kang et al. 1999, Choo, Kang et al. 2000, Kim, Lee et al. 2007), aunque también tienen importancia el carbonato cálcico (CaCO_3) y $\text{K}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ (Nagata, Herouvis et al. 1989, Lin, Peng et al. 2013). La torta de residuos se forma por la precipitación de estos

compuestos en la membrana. Para que se produzca la precipitación es necesaria la presencia de cationes en el afluente y en el fango (Lin, Peng et al. 2013). Debe tenerse en cuenta que el ensuciamiento de las membranas por fenómenos orgánicos o inorgánicos suele tener lugar de forma simultánea y que la interacción entre ambos fenómenos suele producir una mayor resistencia a la filtración. Según diversos estudios las tortas que producen el ensuciamiento están formadas, en la mayoría de los casos, por un porcentaje mayoritario de materia orgánica y una parte menor de materia inorgánica precipitada (Herrera-Robledo, Morgan-Sagastume et al. 2010, Lin, Peng et al. 2013) (Zhang, Padmasiri et al. 2007).

Los mecanismos propuestos por los que se produce el ensuciamiento son numerosos entre ellos cabe citar la obstrucción de los poros por materia coloidal, la adsorción de materia soluble, la precipitación de sólidos formando una torta, la consolidación de esta torta y los cambios en la composición de las impurezas. Aunque existen numerosos estudios que explican los fenómenos que gobiernan algunos de estos mecanismos, el proceso es muy complejo y todavía no existe un conocimiento profundo del mismo.

El tipo de operación en los BMR-An suele ser con flujo de permeado constante y PTM variable, variando según la resistencia para filtrar. En esta forma de operación se distinguen 3 etapas en la evolución de la PTM, mediante las cuales se pueden intentar definir los distintos mecanismos en la formación de la torta: etapa 1) inicio de operación con un rápido aumento de la PTM, etapa 2) a continuación se produce una estabilización de la PTM, la cual aumenta constante pero de forma ligera, etapa 3) rápido aumento de la PTM (Zhang, Chua et al. 2006). La formación de la torta se ha visto que es el principal factor que controla tanto el caudal, como el flujo crítico de permeado. Respecto a los flujos críticos, la concentración de partículas de pequeño tamaño en el fango anaerobio es el parámetro más determinante (Jeison and Van Lier 2007, Jeison and van Lier 2007). Aunque las impurezas de menor tamaño tienen mayor tendencia a acumularse en la superficie de la membrana, la consolidación de la torta sobre la membrana se produce por la acumulación de flóculos de mayor tamaño, que suelen presentarse en mayor concentración en la base de la torta. Por el contrario, la concentración de SPE aumentan desde la base a la parte superior de la torta. Los flóculos que tienen tamaño para entrar en los poros de la membrana son los que los bloquean parcialmente provocando un aumento brusco inicial de la PTM. El crecimiento de espesor de la torta será la que impida que más

flóculos o coloides penetren en los poros de la membrana, por ello la PTM se estabiliza durante este periodo. El segundo salto brusco en la PTM se debe a la rápida formación de la torta se produce cuando se supera el flujo crítico de permeado (Jeison and Van Lier 2007, Jeison and van Lier 2007). Los mecanismos responsables de esta fase no están claros y existen varias teorías. Una teoría más aceptada responsabilidad de este salto en la PTM a los cambios en el flujo causados por la desigual distribución de impurezas y SPE que causan un flujo local por encima del flujo crítico (Cho and Fane 2002, Lin, Peng et al. 2013). Otra teoría es el aumento brusco de SPE en la base de la torta, debida a la muerte de los microorganismos dentro de la torta (Hwang, Lee et al. 2008). Aunque parece clara la influencia que tiene las SPE en este segundo salto, y los mecanismos que lo desencadenan podrían ser una combinación de ambas teorías (Skouteris, Hermosilla et al. 2012, Lin, Peng et al. 2013). Por último la consolidación de la torta de impureces se hace inevitable con el aumento de la PTM, ya que se produce un efecto de deshidratación del lodo de la torta.

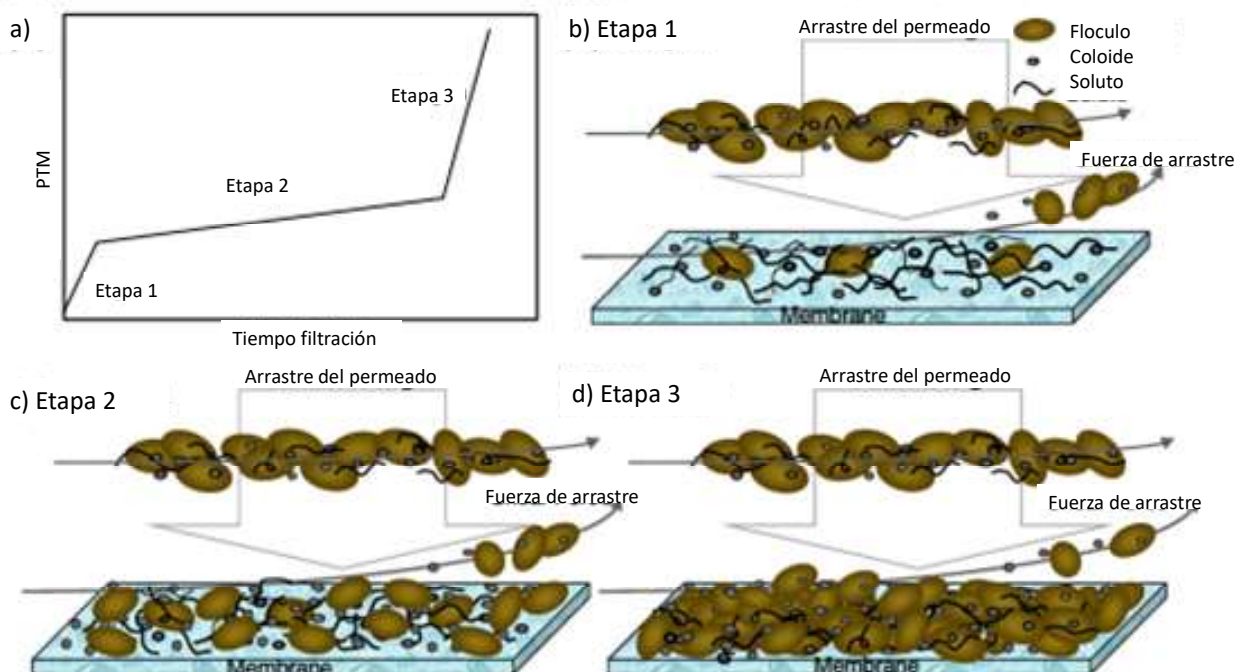


Figura 1.6. Gráfico ilustrativo de la evolución de la PTM y esquema de formación de la torta en la superficie de la membrana (Lin, Peng et al. 2013).

El ensuciamiento de las membranas se produce por la interacción entre las propias membranas y el fango, por lo que todos los parámetros que afecten a ambos tendrán influencia en el ensuciamiento de las membranas. Los principales parámetros que pueden afectar más al ensuciamiento son las características de las membranas, el modo de operación, las características del lodo y del agua residual alimentada. De entre los distintos parámetros la concentración de SPE, PMS, la distribución del tamaño de partícula y las condiciones hidrodinámicas son los que tienen efectos más directos y, por tanto son los principales parámetro, que afectan al ensuciamiento en las membranas. Por otro lado, algunos parámetros como el TRH, TRS, CV y pH afectan de forma indirecta al ensuciamiento, ya que estos parámetros afectan a las características del fango.

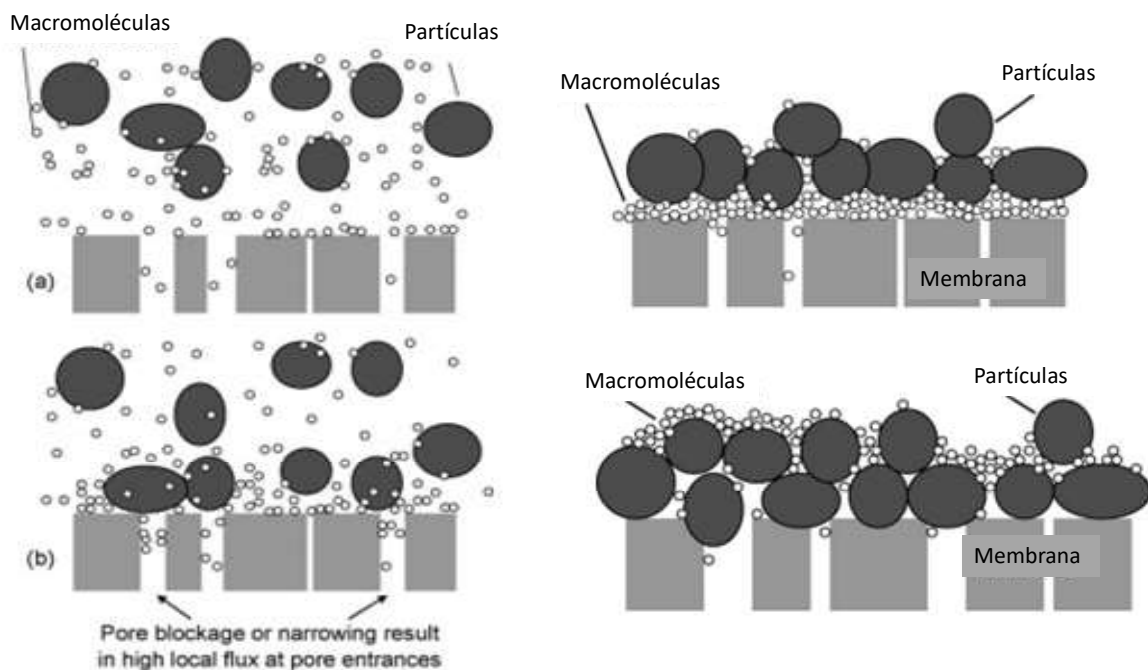


Figura 1.7. Formación de la torta y proceso de obstrucción de los poros de la membrana (Le-Clech, Chen et al. 2006).

Se ha observado que los mecanismos para la formación de la torta y los parámetros que afectan al ensuciamiento es similar en BRMs aerobios y anaerobios, sin embargo la

incidencia que tienen algunos parámetros como TRH, CV, DQO residual y la concentración de PMS tienen una mayor incidencia en los reactores anaerobios. Además, debido a las condiciones de operación en los reactores anaerobios, pH y temperatura, los tamaños de partícula en el fango se reducen y la concentración de PMS es mayor (Martin-Garcia, Monsalvo et al. 2011, Skouteris, Hermosilla et al. 2012, Lin, Peng et al. 2013). De acuerdo a esta información se puede concluir que el ensuciamiento tiene un mayor impacto en los BRM-An. Además en los BRM-An se ha estudiado el efecto de la temperatura, se ha observado un aumento de la resistencia a la filtración entre 5 y 10 veces mayor trabajando en condiciones termófilas que en mesófilas (Lin, Xie et al. 2009). En condiciones termófilas se produce un aumento de PMS y clusters biopoliméricos, además de disminuir la distribución de tamaños de partículas, también se ha observado que la torta en condiciones termófilas es más compacta y menos porosa (Lin, Xie et al. 2009, Lin, Liao et al. 2011).

El objetivo de conocer los mecanismos que producen el ensuciamiento de las membranas y los parámetros que más afectan es poder desarrollar estrategias de diseño y de operación para controlar el ensuciamiento y para poder aplicar técnicas de corrección cuando se produzca eficaces. El modo de operación del BRM permite hasta cierto punto controlar la formación de ensuciamiento en la membrana, aunque su efecto está muy limitado comparado con el control sobre otros factores, el modo en el que afecta los distintos parámetros de operación en el ensuciamiento se muestran en la Tabla 1.6. Tal vez la manera de asegurarse un tiempo de operación más prologando es trabajar en las membranas con flujos estables, que no estén próximos al flujo crítico ni causen grandes PTM, para conocer el flujo estable del sistema de membranas sería necesario realizar un estudio previo en una planta piloto.

Las propiedades del fango tienen una mayor influencia en la formación de la torta en la membrana y del ensuciamiento, por lo existen estudios en los que estas propiedades se pueden mejorar, desde el punto de vista de reducir la capacidad del producir ensuciamiento, mediante la adición de aditivos. La adición de carbón activo produce una reducción de la PTM y menos ensuciamiento en la membrana, ya que este carbón activo sirve de soporte para el crecimiento de las bacterias formando un floculo más estable que no se rompe en otros más pequeños que podrían bloquear los poros (Aquino, Hu et al. 2006, Hu and Stuckey 2007, Akram and Stuckey 2008, Vyrides and Stuckey 2009). Otros

adsorbentes como zeolita, bentonita o vermiculita presentan resultados similares en la mejora de la PTM y del ensuciamiento de las membranas, gracias a su gran capacidad de adsorción y de intercambio iónico se reduce la concentración de sólidos orgánicos en el fango (Malamis, Katsou et al. 2009, Damayanti, Ujang et al. 2011).

Establecer un protocolo de limpieza de las membranas adecuado, para ello se han desarrollado técnicas de limpieza física, química y bioquímica. El ensuciamiento de las membranas es algo inevitable, pero mediante la aplicación de correctos sistemas de limpieza se puede conseguir alargar sustancialmente la vida de las membranas, además de poder operar con caudales más altos sin trabajar próximos al flujo crítico. Para ello, mediante las limpiezas químicas lo que se consiguen principalmente es controlar la formación de la torta en la superficie de la membrana. La limpieza física se realiza mediante ciclos de relajación de la membrana en los que se interrumpe la filtración, de forma que trabajando en flujo cruzado se rompe parte de la torta formada, además se puede aplicar a la vez contralavado con permeado o burbujeo de gas, consiguiendo una mayor eficacia en la eliminación de la torta formada (Le-Clech, Chen et al. 2006, Lin, Peng et al. 2013). Un nuevo método físico que se está estudiando en los últimos años en la aplicación de ultrasonidos para frenar la formación de la torta mejorando la filtración, aunque también se ha observado que la aplicación de ultrasonido puede causar daños en las membranas (Wen, Sui et al. 2008, Xu, Wen et al. 2010).

Cuando se llega a un nivel en el que las limpiezas físicas no son suficientes para controlar la formación de la torta y mantener unas condiciones de operación en las membranas se debe recurrir a la limpieza química de estas. Para la limpieza química se emplean agentes básicos y ácidos, normalmente se utiliza NaClO, NaOH, HCl, ácidos nítricos, cítricos y EDTA (Jeison and van Lier 2007, Zhang, Padmasiri et al. 2007, Mahendran, Lin et al. 2010). Para conseguir una eliminación apropiada de las impurezas depositadas en las membranas se deben seleccionar correctamente los agentes, para la eliminación de restos orgánicos y microorganismos se emplean agentes oxidantes y alcalinos. Mientras que los agentes ácidos, como el ácido cítrico y el EDTA, son buenos para la eliminación de residuos inorgánicos y también en la ruptura de estructuras complejas con metales asociados incluyendo estructuras con compuestos orgánicos. El problema de estos compuestos es que son agentes corrosivos por lo que dependiendo del material de la membrana puede dañarla. Por ello, también existen otros métodos de

limpieza más suevas como es la utilización de agente bioquímicos, como enzimas y surfactantes, lo cuales se han empleado principalmente en la limpieza de membranas poliméricas, más sensibles a la corrosividad de los agentes químicos (Allie, Jacobs et al. 2003, Te Poele and Van der Graaf 2005).

1.4.3. Implementación industrial

La aplicación de sistemas BRMs para el tratamiento de aguas residuales industriales están aumentando de manera importante desde la introducción de mejoras que han conseguido reducir sus gastos en inversión y en operación, especialmente en lo referente a la mejora en el consumo energético para llevar a cabo la filtración y a la mayor resistencia al ensuciamiento de las membranas, además de producir membranas a precios más económicos. Las principales empresas suministradoras de los equipos BRMs son Kubota (Japón), Zenon (Canada), Wehrle, Norit X-Flow, Berghof and Rodia Orelis.

En 2006, en Europa había instalados unos 100 sistemas de BRM para el tratamiento de aguas urbanas y aproximadamente 300 instalaciones de BRMs de más de 20 m³/día para el tratamiento de aguas residuales industriales (Lesjean and Huisjes 2008), los datos muestran un aumento exponencial del número de instalaciones en los últimos años. La misma tendencia se observa en el resto del mundo, las mejoras aplicadas en los sistemas BRMs están produciendo un gran aumento en el número de plantas instaladas (Zheng, Zhou et al. 2010). Las principales aplicaciones de BRMs son en industrias alimentarios y de bebidas, industrias químicas, farmacéuticas y cosméticas, e industrias textiles y de lavado de telas, además de aguas residuales asimilables a aguas industriales como los lixiviados.

Debido al menor problema de ensuciamiento que se produce con los fangos aerobios, unido a una mayor aplicación de los tratamientos aerobios frente a los anaerobios, los BRMs aerobios están mucho más extendidos en aplicaciones industriales que los BRMs anaerobios. No obstante, con el fin de aprovechar las ventajas de los tratamientos anaerobios se están realizando numerosos estudios con el propósito de conseguir tratamientos BRM-An viables mediante la reducción y el control del ensuciamiento en las

membranas, lo cual está redundando en el desarrollo de nuevos materiales y configuraciones.

1.5. BIORREACTORES CON MEMBRANA ANAEROBIOS

Debido a las características del agua residual de la fábrica de snacks, se consideró que el tratamiento más adecuado debía un sistema biológico anaerobio, por ser un tratamiento sencillo y eficaz y con grandes posibilidades para hacerlo muy eficiente energéticamente. Dentro de las distintas configuraciones que se han estudiado, los sistemas BRM-An se consideraron los más adecuados, ya que combinan el potencial de tratamiento anaerobio con una gran capacidad de retención de sólidos, permitiendo trabajar con altas cargas volumétricas en el reactor y produciendo un permeado de gran calidad. En el siguiente punto se hace un estudio del estado del arte de los sistemas BRM hasta la fecha, donde se muestran los avances en el desarrollo de BRM-An en el tratamiento de aguas industriales.

Hasta la fecha se han realizado diversos estudios de viabilidad de los tratamientos BRM-An con aguas industriales, ya sean aguas sintéticas simulando situaciones reales o aguas procedentes directamente de la industria (Tabla 1.7). En estos estudios se muestra la alta eficacia de este proceso con distintos contaminantes, distintas cargas y diferentes configuraciones de equipos, produciendo efluentes de gran calidad. A pesar del alto número de estudios con equipos BRM-An de laboratorio obteniendo resultados favorables, produciendo permeados de gran calidad e incluso con buenos comportamientos de los sistemas de filtración, en la literatura tan solo es posible encontrar unos pocos casos en los que se investigue el uso de equipos BRM-An de tamaño mayor que el de laboratorio. No obstante, los escasos estudios en plantas piloto de tratamiento de efluentes industriales resultan coincidentes con los resultados mostrados en el laboratorio (Tabla 1.8).

A escala industrial hay poca literatura sobre el análisis del comportamiento de BRM-An, entre los estudios publicados se encuentra el trabajo de Kanai, Ferre et al. (2010) que utiliza una planta de BRM para el tratamiento de aguas procedentes de la industria alimentaria, mostrando la capacidad en la reducción de la contaminación orgánica en el

agua y la optimización energética del proceso, aprovechando el biogás producido. Otro estudio interesante es el de (Christian, Grant et al. 2010), en el que se emplea un equipo similar al anteriormente mencionado y también para el tratamiento de aguas residuales procedentes de la industria alimentaria. Ambos estudios muestran el éxito en el tratamiento de ese tipo de aguas y la reducción en los costes de operación del proceso que se consiguen.

Tabla 1.7. Resumen de estudios de tratamiento de aguas residuales industriales con sistemas BRM-An a escala de laboratorio.

Agua residual	Vreact, L	Diseño BRM	Tipo memb.	Q perm., L/m ² /h	CV, kgDQO/m ³ /d	HRT, h	SRT, d	DQO in, mgDQO/L	%DQO eliminado	Ref.
Lixiviados vertedero	29	BRM-Sum	Fibra hueca		0,7-4,9	36	-	2800-5000	95	(Bohdziewicz, Neczaj et al. 2008)
Aguas blancas termoquímicas	10	BRM-Sum	Placa plana	4,3-5,2	2,4		280	2782-3350	90	(Gao, Lin et al. 2010)
Aguas blancas termoquímicas	10	BRM-Sum	Placa plana	4,6	1,8			1823-3504	87	(Gao, Lin et al. 2011)
Condensados de Kraft	10	BRM-Sum	Placa plana	2,2-5,4	1-7		200	2500	95	(Liao, Xie et al. 2010)
Condensados Kraft	10	BRM-Sum	Placa plana	2,4	3,1			10000	97-99	(Lin, Xie et al. 2009)
Condensados Kraft ¹	10	BRM-Sum	Placa plana	7,2	12,2			10000	97-99	(Lin, Xie et al. 2009)
Aguas blancas termoquímicas	10	BRM-Sum	Placa plana	4,8-9,1	2,6-4,8		280	2782-3460	90	(Lin, Liao et al. 2011)
Estiércol granja	6	BRM-Ex	Tubular	5-10	1-3 kg _{vsd} /m ³ /d				> 96	(Padmasiri, Zhang et al. 2007)
Suero de quesos	10	BRMC-Ex	Tubular	139,5	3-19,78	1-4 d	29,7-78,6	68600	98,5	(Saddoud, Hassafr et al. 2007)
Aguas de matadero	50	BRM-Ex		2,22	1,6-16,3	30		15880	99,8	(Saddoud and Sayadi 2007)
Producción de cerveza	4,5	BRM-Ex	Tubular	6-10	12			2300	99	(Torres, Hemmelmann et al. 2011)
Lixiviados de vertedero	3	BRM-Sum	Placa plana		8-11,8	1,1-3,5 d	30-300	2400	> 95	(Trzcinski and Stuckey 2010)
Proceso Fischer Tropsch	23	BRM-Sum	Placa plana	1,5-3,5	25	31,5	175	19000	97	(Van Zyl, Wentzel et al. 2008)
Lixiviados vertedero	50	BRM-Ex		2,5-8,3	2,24-6,27	7 d		15000-41000	90	(Zayen, Mnif et al. 2010)
Estiércol granja	5	BRM-Ex	Tubular	5-10	1-2 kg _{vsd} /m ³ /d	6	118-211		95	(Zhang, Padmasiri et al. 2007)
Aguas de almazara	15	BRMC-Ex	Tubular	1,46-6,0		3,75-17 d		25000	80	(Stamatelatou, Kopschalis et al. 2009)

¹ Condiciones de operación termofílicas en el reactor.

Tabla 1.8. Resumen de estudios de tratamiento de aguas residuales industriales en plantas piloto BRM-An.

Agua residual	Vreact, L	Diseño BRM	Tipo memb.	Q perm., L/m ² /h	CV, kgDQO/m ³ /d	HRT, h	SRT, d	DQO in, mgDQO/L	%DQO eliminado	Ref.
Procesado de alimentos	400	BRM-Ex	Placa plana	10-70	0,88-4,83	16-100	50	2400-13400	85	(He, Xu et al. 2005)
Residuos agrícolas	200	BRM-Ex	Tubular		2,4					
			r		kg _{vss} /m ³ /d	9 d	28		92	(Wong, Xagorarakis et al. 2009)
Producción de snacks	760+180	BRM-ExSum	Fibra hueca	6,6-8,7	5,1			8200-22000	97	(Diez, Ramos et al. 2012)
Producción de snacks	760+180	BRM-ExSum	Fibra hueca	7,8-8,3	2-6	2,8 d		30000	>95	(Ramos, García et al. 2014)

1.5.1. Biogás y aprovechamiento energético

Una de las principales y más interesantes ventajas de los sistemas de tratamiento anaerobios es la obtención como producto de la degradación de la materia orgánica de biogás con alta concentración de metano (Tabla 1.9). Este biogás tiene un alto poder calorífico y es considerado una fuente de energía renovable y respetuosa con el medio ambiente. El biogás se puede aprovechar como vector energético ya sea mediante la generación de vapor para el sistema de calentamiento o con la generación energía eléctrica.

Tabla 1.9. Composición media del biogás producido en distintos procesos de degradación de materia orgánica mediante tratamiento anaerobio (Chemical laboratory of Liège University).

Composición media del biogás	
CH ₄ , %	50 – 80
CO ₂ , %	15 – 45
H ₂ O, %	5
H ₂ S, %	0 – 2
O ₂ , %	0 – 0,5
Otros compuestos	Trazas

Incluso sin pretratamiento previo, el biogás se puede utilizar *in situ* para la producción de energía, con lo que posibilita una importante reducción de las necesidades energéticas de la planta (Appels, Baeyens et al. 2008). Si el biogás no se va a emplear en la misma planta, para hacer el traslado económica y energéticamente rentable, sería necesario un proceso previo de enriquecimiento energético, que consiste básicamente en la eliminación del CO₂ y de otros compuestos contaminantes.

En cuanto a los usos del biogás, se distinguen cuatro principales aplicaciones: producción de calor y vapor, generación de electricidad, combustible para vehículos y producción de productos químicos. La utilización del biogás para la producción de calor es sencilla ya que los quemadores convencionales son fácilmente adaptables a la calidad del biogás, modificando la relación aire/gas; es una tecnología muy implantada y fiable con baja demanda en cuanto a la calidad del biogás (Appels, Baeyens et al. 2008). También es

un combustible ideal para sistemas combinados de generación de energía y calor. Las pilas de combustible, especialmente las pilas calientes de combustible aparecen como una opción de futuro muy óptima para el aprovechamiento de biogás debido a los altos rendimientos que son capaces de alcanzar. Por otra parte, el biogás como combustible de vehículos puede ser utilizado en los mismos vehículos de combustión que funcionan con gas natural; los vehículos impulsados por gas además de ser más eficientes, también son sustancialmente menos contaminantes, se reducen drásticamente las emisiones de CO₂ y partículas.

El biogás puede contener algunos compuestos que dificulten o incluso impidan su utilización como fuente de energía. Los compuestos de azufre, especialmente los sulfuros son corrosivos en presencia de ácido sulfhídrico, este compuesto en concentraciones elevadas es corrosivo por sí mismo ya que reacciona con la gran mayoría de los metales. Además, la reactividad de estos compuestos se ve favorecida en condiciones de alta presión y temperatura. Su presencia puede causar importante corrosión en la cámara de combustión. En altas concentraciones, el amonio también es perjudicial para los sistemas de combustión. Se suelen aceptar concentraciones de hasta 100 ppm de este compuesto en procesos de combustión. La presencia de amonio lleva a la formación de NO_x en la combustión.

1.5.2.Principales retos y oportunidades

De acuerdo con la bibliografía actual, los sistemas BMR-An son soluciones que presentan un gran potencial para el tratamiento de aguas al mejorar los beneficios de los tratamientos anaerobios y solucionar sus problemas que tradicionalmente han limitado el uso de estos tratamientos.

Sin embargo, en el desarrollo de sistemas BRM anaerobios todavía existen factores determinantes que superar para hacerlos viables. El principal problema de estos sistemas es el ensuciamiento de las membranas, hay mayor incidencia de ensuciamiento en los sistemas anaerobios, y su efecto en mayores costes de operación. La gran relevancia del ensuciamiento se observa en la gran cantidad de artículos en la bibliografía realizando

estudios para analizar los diversos mecanismos causantes del ensuciamiento o posibles soluciones para evitarlo o remediarlo una vez producido. Sin embargo, todavía es necesario el desarrollo de métodos más efectivos y sencillos para controlar y minimizar el ensuciamiento de las membranas.

Otro aspecto importante y una de las mayores ventajas de los reactores anaerobios es la producción de biogás. Por lo que es de gran interés estudiar como potenciar la producción de biogás y desarrollar sistemas para la recuperación y uso del metano, para poder conseguir sistemas energéticamente sostenibles.

En cuanto a las aguas residuales a tratar, algunos de los problemas que pueden surgir dificultando o impidiendo el tratamiento mediante sistemas BRM son la producción de espumas en el biorreactor o la viscosidad del lodo. En un tratamiento biológico es común la formación de espumas, pero al tratar aguas con alta concentración de almidón el problema aumenta, ya que el almidón actúa como estabilizador de las espumas, favoreciendo su persistencia. La presencia de espumas, además de perjudicar el tratamiento biológico también dificultan el proceso de filtración, ya que afectan a la hidráulica del sistema. La presencia de almidón en alta concentración también produce un aumento de la viscosidad del fango anaerobio (Moeller, Görsch et al. 2012); un fango muy viscoso puede suponer un problema para la eficacia de la filtración (Charfi, Ben Amar et al. 2012, Gómez, Dvořák et al. 2012).

2. OBJETIVO DEL ESTUDIO

El crecimiento de las empresas es un objetivo clave para el desarrollo de un país, aunque en ocasiones este crecimiento se puede ver afectado por condiciones ajenas a la producción. En la industria, en general, al aumentar la producción se produce una mayor generación de aguas residuales, pudiendo llegar a producir problemas si se supera la capacidad de tratamiento para la que fue diseñado el sistema de depuración de las aguas residuales generadas. Si la depuradora trabaja permanentemente por encima de su capacidad, algunos equipos del sistema de tratamiento pueden verse afectados y además se puede producir un efluente de peor calidad. Por ejemplo, en los sistemas biológicos la edad del lodo puede llegar a reducirse en exceso, provocando la pérdida de concentración en los reactores; también se pueden producir problemas en los sistemas de centrífugas para la concentración de los fangos.

En los casos en los que sea necesario ampliar las instalaciones para asimilar el mayor caudal de aguas residuales se producirá el problema adicional por la falta de espacio o por ceder espacio a una operación que no genera beneficios. Por ello, se deben buscar soluciones que sean capaces de tratar aguas residuales altamente cargadas y que tenga un reducido impacto en las instalaciones.

De acuerdo al análisis del estado del arte realizado, en el que se estudian los diferentes sistemas de tratamiento biológico utilizados en la actualidad, se ha propuesto como solución para ampliar la capacidad de tratamiento de una depuradora tradicional de la industria alimentaria, el empleo de un biorreactor anaerobio con membranas tubulares cerámicas acopladas en el exterior (BRMC-An), objeto de estudio del trabajo que se describe en esta memoria. Justifica este estudio el hecho de que los sistemas BRM han mostrado una buena capacidad para tratar aguas residuales con altas concentraciones de carga orgánica biodegradable produciendo un efluente de alta calidad, con baja producción de lodos y con tamaños de reactores reducidos, lo que permite adaptar el sistema de tratamiento al espacio reducido existente en la planta industrial.

En esta tesis doctoral se plantea el desarrollo y validación de un sistema BRMC-An para reducir la carga orgánica a tratar por los reactores RBS. En la Figura 2.1 se muestra un sistema de tratamiento típico para las aguas residuales de una planta de producción de aperitivos de maíz.

La solución planteada supone segregar los vertidos en origen de las corrientes más contaminadas (Vertido 1) procedentes del procesamiento de los quicos (Figura 1.1), para que éstas sean tratadas en el sistema BRMC-An. En el proceso anaerobio se eliminaría gran parte de la DQO de las aguas y el tratamiento se completaría en los reactores RBS aerobios existentes que trabajarían con una carga mucho menor. De este modo, aprovechando las instalaciones ya existentes, con la instalación de un BRMC-An en el reducido espacio disponible en la planta, se conseguiría aumentar la capacidad de tratamiento en la planta, y a su vez reducir los gastos de operación en el tratamiento de las aguas residuales, en la Figura 2.1 se muestra el tratamiento alternativo con el sistema BRMC-An.

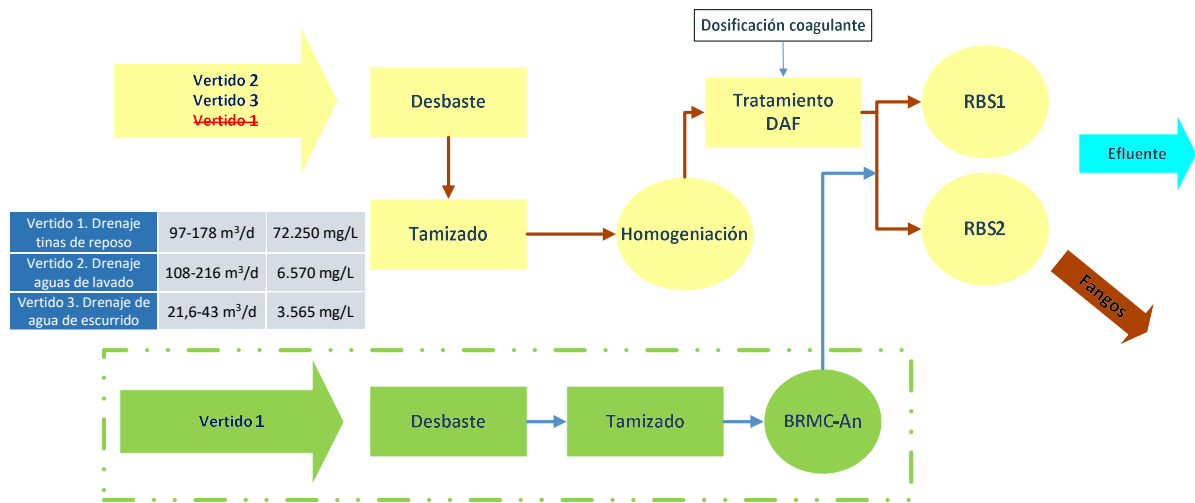


Figura 2.1. Esquema del tratamiento aplicado a este tipo de aguas residuales (bloques en amarillo); y modificación de la línea de tratamiento existente, mediante la incorporación de un sistema anaerobio para el tratamiento de las aguas más cargadas (bloques en verde).

Para conseguir el objetivo principal de esta tesis, se han especificado los siguientes objetivos

1. Estudio previo en un sistema BRMC-An a escala de laboratorio para analizar la viabilidad del proceso y validar el funcionamiento del equipo diseñado. Este trabajo se divide en las siguientes etapas:
 - a. Arranque del proceso con aguas de almidón sintéticas, se analizará la viabilidad del tratamiento con un equipo BRM-An en unas condiciones simples y más fáciles de controlar.
 - b. Tratamiento del agua industrial contaminada, se analizará la capacidad de tratamiento en un reactor de este tipo y, se estudiará la producción de biogás y su uso como fuente de energía.
 - c. Análisis de diferentes membranas, se estudiará la capacidad de filtración de las membranas, su resistencia al ensuciamiento y su capacidad de regeneración.

2. Estudio en un equipo BRMC-An pre-industrial, a partir de la información previa obtenida, para comprobar la capacidad de tratamiento y validar el funcionamiento del nuevo reactor en condiciones industriales. Este trabajo se divide en las siguientes etapas:
 - a. Puesta en marcha del sistema de tratamiento anaerobio, se estudiará la capacidad de tratamiento que se puede conseguir en un sistema similar a uno industrial.
 - b. Estudio de la producción de biogás y su composición de metano, análisis de la capacidad para la generación de energía del biogás.
 - c. Estudio del módulo de filtración, se analizarán se capacidad de filtración y su resistencia al ensuciamiento, además de estudiar diferentes procedimientos de operación para alargar la vida de las membranas.
3. Análisis económico del sistema. Se analizará el posible ahorro económico que se conseguiría mediante el uso del biogás como fuente de energía y la reducción de gastos en la planta de tratamiento ya existente.

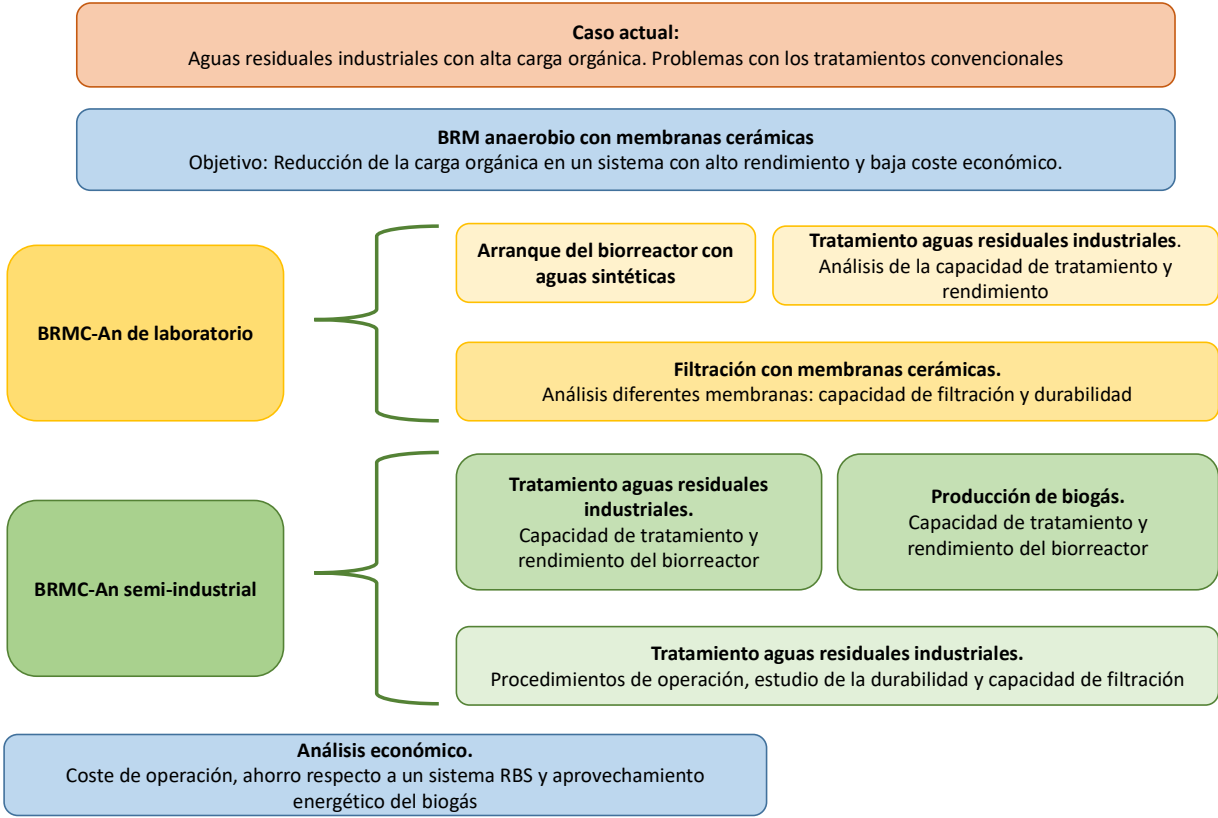


Figura 2.2. Esquema del desarrollo de la investigación.

3. CARACTERIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES

Previamente al comienzo de la experimentación se realizó un estudio de las aguas industriales a tratar para determinar las características más importantes de dichas aguas residuales industriales. A partir de estos datos se definió el agua sintética más adecuada para realizar la experimentación preliminar. También se analizaron las características del fango anaerobio que posteriormente se utilizó para sembrar los reactores biológicos empleados en el proceso de degradación. Asimismo, se definieron los distintos métodos analíticos empleados a lo largo de la experimentación para la determinación de las calidades de las aguas y las características del fango. En función de las características de la corriente de entrada y del efluente del BRMC-An se determinó el rendimiento del tratamiento.

3.1. COMPOSICIÓN DEL AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL

El agua residual industrial con la que se trabajó en el estudio para su tratamiento tiene su origen en dos corrientes del proceso de producción de quicos: el vertido procedente del drenaje de las tinas de reposo (Silos) y el vertido del drenaje de las aguas de lavado del maíz. Para su tratamiento, estas corrientes se homogenizaban y tamizaban, con un tamiz de 1 mm de luz de paso, para la eliminación de los sólidos más grandes que podrían obstruir los canales de paso de las membranas cerámicas y dificultar el tratamiento biológico, ya que en su mayoría estos sólidos son restos de maíz que aportan una gran carga orgánica. En la Tabla 3.1 se muestran las principales características del efluente industrial con el que se alimentó a los biorreactores con membrana.

Tabla 3.1. Características de las aguas residuales procedentes del cocinado del maíz para su tratamiento en el BRMC-An.

Parámetros	Unidades	Valores
pH	-	4,1 ± 0,35
Conductividad	mS/cm	3,17 ± 1,71
Residuo de evaporación (105°C)	g/L	30,2 ± 3,27
Residuo de ignición (525°C)	g/L	2,9 ± 0,73
Sólidos en suspensión totales (SST)	g/L	14,5 ± 4,45
Sólidos en suspensión volátiles (SSV)	g/L	13,8 ± 2,98
DQO _{Total}	g/L	35,1 ± 9,06
DQO _{Soluble}	g/L	24,4 ± 5,99
COT	g/L	11,4 ± 2,75
PO ₄ ²⁻	mg/L	11 ± 1,30
S _{Total}	mg/L	63 ± 7,75
SO ₄ ⁻²	mg/L	182 ± 54,35
N _{Total}	mg/L	49,6 ± 6,35
NH ₄ ⁺	mg/L	32,6 ± 5,30
AGV	mg/L	2200 ± 787
Alcalinidad	mg/L	372 ± 145

3.2. MUESTRAS DE AGUA

La eficacia del tratamiento del BRMC-An a escala de laboratorio se estudió tanto con aguas sintéticas ricas en almidón, simulando las características del agua residual industrial, como con las propias aguas industriales procedentes del proceso de cocción de maíz. El estudio inicial de viabilidad del proceso se realizó con las aguas sintéticas, al ser un agua residual menos compleja y más fácil de controlar sus condiciones. Una vez demostrada la efectividad y capacidad del proceso, se comenzó a trabajar con las aguas de origen industrial para analizar la verdadera capacidad del tratamiento.

El BRMC-An pre-industrial instalado en la planta industrial trabajó durante toda la experimentación con las aguas industriales procedentes de los vertidos con mayor carga orgánica de la línea de cocción del maíz para la producción de quicos. Los estudios previamente realizados en la planta BRMC-An de laboratorio se utilizaron como referencia para conocer los aspectos más delicados del proceso y así optimizar más rápidamente el tratamiento.

3.2.1. Composición y preparación del agua residual sintética

El agua sintética se preparó simulando el efluente rico en almidón procedente del tanque de reposo después del cocinado del maíz. La composición del agua sintética que se muestra en la Tabla 3.2 corresponde a una muestra con una DQO total de 10 g/L, con los macronutrientes y micronutrientes necesarios para el metabolismo de las bacterias. Aunque a lo largo del experimento se modificó la concentración de DQO en el agua para trabajar en distintas condiciones de CV en el biorreactor, siempre manteniendo las mismas proporciones de los distintos compuestos para su preparación. Además, durante la experimentación se añadió bicarbonato sódico (NaHCO_3) al alimento cuando fue necesario controlar el pH o alcalinidad del reactor, normalmente se añadieron 2000 mg/L de HCO_3^- .

Tabla 3.2. Composición de las aguas sintéticas con alto contenido en almidón para alimentar el BRMC-An de laboratorio

DQO (g/L)	10,0
<i>Compuestos orgánicos (g/L)</i>	
Almidón soluble	7,50
Peptona de carne	1,00
Extracto de levadura	0,36
Acetato sódico·3H ₂ O	1,18
Aceite de soja	0,43
<i>Macronutrientes (g/L)</i>	
NH ₄ Cl	0,29
MgHPO ₄ ·3H ₂ O	0,66
KH ₂ PO ₄	0,53
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,13
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,48
<i>Micronutrientes (mg/L)</i>	
CoCl ₂ ·6H ₂ O	2,0
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	17,7
CuCl ₂ ·2H ₂ O	12,3
MnSO ₄ ·H ₂ O	2,3
NiSO ₄ ·6H ₂ O	7,3
PbCl ₂	2,3
ZnCl ₂	4,7

3.3. FANGO ANAEROBIO

Los reactores anaerobios, tanto de laboratorio como semi-industrial, fueron sembrados con lodo anaerobio procedente de la planta de tratamiento de aguas residuales municipales de Alberic (Valencia). El fango anaerobio se extrajo de un reactor operando en condiciones mesofílicas. Previo al sembrado de los reactores, hubo que tamizar el fango a través de un tamiz de 1 mm de luz de paso para la eliminación de los gruesos y fibras que contenía y que habría dificultado, de manera importante, el proceso de filtración o incluso habrían podido bloquear los canales de paso de las membranas.

Una vez sembrado en los reactores, el fango tenía una concentración inicial de sólidos en suspensión entre 7 y 9 g/L, por lo que, antes de comenzar con el tratamiento, se requería una etapa de adaptación del fango a las características de la nueva agua a tratar y

de aumento de la concentración de sólidos hasta alcanzar la concentración óptima para la filtración (15 – 20 g/L).

3.4. MÉTODOS ANALÍTICOS

La caracterización de las aguas residuales, sintéticas e industriales, y el análisis de los diferentes parámetros que afectan al proceso biológico se ha realizado conforme a los métodos normalizados que se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Métodos empleados en el análisis de las muestras durante la experimentación.

Medidas	Unidades
pH	APHA 4500-H
Conductividad	APHA 2510
Sólidos en suspensión (SS)	APHA 2540 D
Sólidos en suspensión volátiles (SSV)	APHA 2540 E
DQO	APHA 5220
COT	APHA 5310 B
Alcalinidad	APHA 2320
AGVs	
Nitrógeno total (N _T)	Método de digestión EN ISO 11905-1; Método de determinación DIN 38405-9
Amonio (NH ₄ ⁺)	APHA 4500
Azufre total (S _T)	AS1141.36
Azufre en sulfatos (S-SO ₄ ²⁻)	APHA 4110B
Fósforo total (P _T)	EPA 365.2-3; APHA 4500-P E y
Fósforo en fosfatos (P-PO ₄ ²⁻)	EPA 365.2-3; APHA 4500-P E y

3.4.1. Demanda química de oxígeno

La DQO se determinó por el método colorimétrico, para ello se utilizó un bloque calefactor termostatzado multiplacas (Selecta, España) donde las muestras preparadas se calentaron a 148°C durante 2 horas, para producir la reducción del dicromato potásico. En

un espectrómetro Aquamate, (Thermos Scientific AQA 091801, Waltham, USA), con adaptador para tubos de ensayo, se midió la reducción de dicromato a una longitud de onda de 600 nm. Para calcular de la concentración de DQO se emplea la siguiente ecuación:

$$DQO \left(\frac{mgO_2}{L} \right) = \frac{mgO_2 \times 1000}{mL \text{ muestra}}$$

Ecuación 3.1

3.4.2. Carbono orgánico total

El carbón orgánico total (COT), es una medida complementaria a la de DQO que determina la concentración de carbono en una muestra líquida, en este caso. Para realizar los análisis de TOC se utilizó un analizador automático (TOC/TN analyser multi N/C® 3100, Analytik Jena AG, Jena, Alemania). Este equipo convierte el carbono contenido en las muestras en CO₂ mediante una oxidación catalítica sobre cerio en un horno a 850°C. En este equipo además del carbono orgánico se puede analizar, siguiendo el mismo procedimiento, el carbono inorgánico contenido en la muestra.

3.4.3. Nitrato, fósforo y azufre

Las concentraciones del nitrógeno total, amonio, fosfato, azufre y sulfato se determinaron mediante colorimetría. Estos compuestos se analizaron empleando kits de análisis de Macherey Nagel para cada compuesto, los distintos kits están certificados para realizar medidas de acuerdo con diferentes normas de análisis. En el análisis de estos compuestos se utilizó el bloque calefactor termostatzado multiplacas (Selecta, España) para que las reacciones necesarias se produjeran, y las concentraciones se midieron en el espectrómetro Aquamate, (Thermos Scientific AQA 091801, Waltham, USA) a la longitud de onda que correspondiese según la norma.

3.4.4. Alcalinidad

La alcalinidad se determinó por valoración titulométrica, mediante adición de H₂SO₄ a la muestra hasta alcanzar un pH de 3,7 (punto en el que se produce el cambio del metil naranja utilizado como catalizador). La medición se realizó en un equipo de titulación automática (Crison CompacT Titrator /RS 232, España) que consta con todos los elementos necesarios para la medida, pH-metro, agitador y pipetas volumétricas.

3.4.5. Ácidos grasos volátiles

La concentración de AGVs totales se determinó en equivalentes de ácido acético mediante fotometría a 508 nm, se utilizó el equipo FIA compact (MLE GmbH, Alemania) en el que las muestras se calentaban a 105°C con ácido sulfúrico y etilenglicol, para reaccionar con hidroxilamina y a continuación el ácido hidroxámico se medía fotométricamente.

Las concentraciones de ácidos acético, butírico, propiónico e isobutírico se midieron mediante el método de cromatografía de gases basado en la extracción de la fase acuosa para su comparación con una curva estándar. La extracción se realizó añadiendo 1 mL de H₂SO₄ al 96% y 1 mL de una disolución de 1000 ppm de 1-butanol a 5 mL de muestra acuosa, la mezcla se centrifugaba a 5000 rpm durante 10 minutos y la fase de éter se separaba para su análisis. Las medidas se realizaron en un cromatógrafo de gases HP-5890-A, con una columna instalada tipo BP21; 25 m de largo y 0,53 µm de grosor, fase estacionaria de polietilenglicol, acidificada.

3.4.6. Sólidos

La concentración de sólidos totales se midió en un crisol, previamente lavado, secado y tarado, al que se añaden entre 20 – 200 mL de muestra (dependiendo de la concentración de ST) y se lleva a eliminar la parte acuosa en un horno a 105°C durante 1 hora. Una vez enfriado el crisol en un desecador se pesa y, al igual que en los SS, la concentración se obtiene por diferencia de pesos en el crisol y el volumen de muestra empleado.

Los sólidos en suspensión se midieron utilizando un filtro de un tamaño de poro de 0,45 µm previamente lavado y tarado. A través de estos se filtra una cantidad de entre 10 y 100 mL de muestra (dependiendo del tipo de muestra y de la concentración de SS) ayudado por una bomba de vacío (Bomba rotatoria 5900620, Comecta Grupo Selecta, España), después secado 1 h a 105°C y pesado una vez el filtro se ha enfriado en un desecador. La concentración se calcula por diferencia de pesos del filtro y considerando el volumen de muestra utilizado.

4. PLANTA PILOTO A ESCALA DE LABORATORIO

En la planta piloto de laboratorio se realizó el segundo estudio inicial para comprobar la viabilidad de un sistema BRMC-An para el tratamiento de aguas residuales altamente cargadas procedentes de la producción de alimentos. Asimismo, se optimizó el proceso de tratamiento, tanto el tratamiento biológico como el rendimiento de las membranas, antes de aplicarlo en el sistema semi-industrial donde se terminaría de desarrollar correctamente el diseño del equipo al igual que el modo de operación más adecuado.

En este apartado se explica el funcionamiento de la planta piloto de laboratorio, el modo de operación con el que se realizó el trabajo y los principales resultados y conclusiones obtenidas a partir de este estudio.

4.1. EQUIPO

La planta BRMC-An de laboratorio (Figuras 4.1 y 4.2) consiste en un biorreactor calorifugado con una banda calefactora y capacidad total de 15 L, acoplado a un sistema externo de filtración. El sistema de filtración está formado por un solo módulo el cual contiene una membrana tubular cerámica (Likuid Nanotech, Spain), cuyas características por los distintos materiales estudiados se muestran en la Tabla 4.1. El fango anaerobio se hace recircular, saliendo por la parte inferior del biorreactor y volviendo por la parte superior, a través de la membrana de filtración mediante una bomba helicoidal mono (C22AC10RBM, Mono, Inglaterra) a una velocidad de flujo cruzado (VFC) de 2 m/s; el caudal de permeado filtrado por la membrana se controla mediante una bomba peristáltica (Watson Marlow 323 U/D, Watson Marlow, Inglaterra). La alimentación al biorreactor se realiza mediante una bomba peristáltica (Watson Marlow 320S/D, Watson Marlow, Inglaterra), la cual bombea el alimento al reactor por la zona media desde un tanque de alimentación agitado y refrigerado.

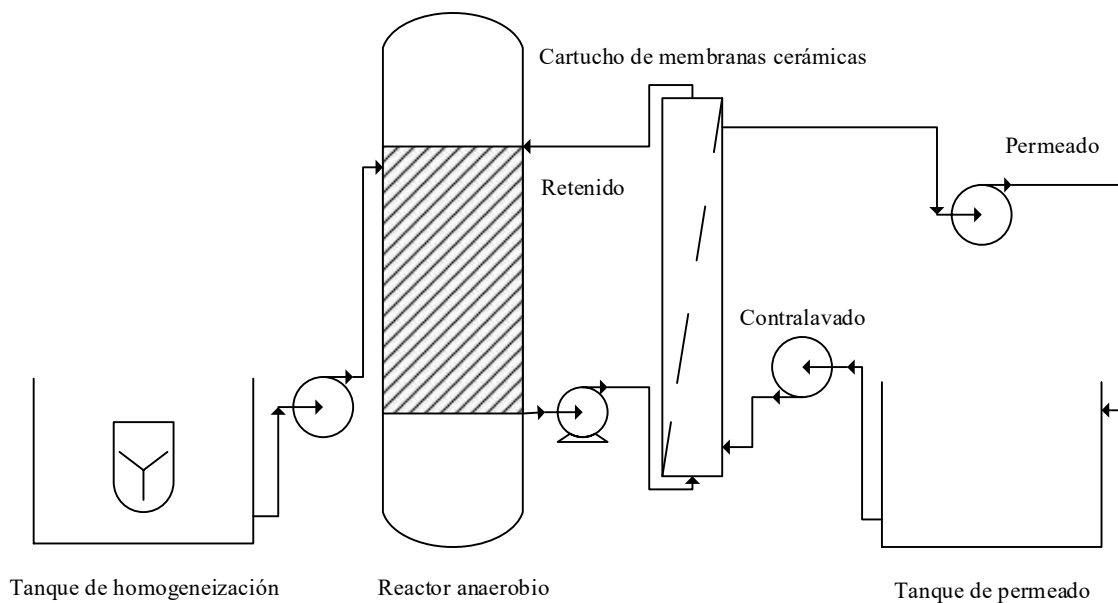


Figura 4.1. Esquema de BRMC-An, en el que se muestran sus partes principales.



Figura 4.2. Foto del BRMC-An piloto de laboratorio.

Tabla 4.1. Características del módulo de filtración de BRMC-An piloto de laboratorio.

Material membrana cerámica	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂
Tamaño de poro	0,1 µm	0,1 µm	300 KDa
Canales de paso	1	1	1
Diámetro de los canales	6.0 mm	6.0 mm	6.0 mm
Longitud	1200 mm	1200 mm	1200 mm
Superficie filtrante	200 cm ²	200 cm ²	200 cm ²

El biorreactor tiene una capacidad total 10 L para alojar el fango anaerobio y 5 L libres en la parte superior del reactor para la acumulación del biogás producido en el proceso. Además de los 10 L de fango en el biorreactor, también se cuenta con 1,8 L litros de licor anaerobio que llenan el sistema de recirculación con la membrana, teniendo de este modo un volumen total de fango anaerobio en el sistema de 11,8 L.

Las condiciones dentro del reactor se controlan mediante unas sondas (Figura 4.3) ubicadas en el comienzo de la tubería de recirculación y conectadas a un equipo base (MultiMeter MM44, Crison, España) en el que se recogen y almacenan los datos enviados por las sondas. Mediante una sonda de temperatura (modelo C.A.T Pt 1000, Crison Instrument, España) se controla la temperatura y se mantiene en el valor de operación deseado (Control 4501, Conatec, España). El sistema de control conecta o desconecta de forma automática la resistencia que, con una tensión de 220V y una carga máxima de 10 mA, calienta el fango anaerobio dentro del reactor. El pH se mide mediante una sonda de pH (modelo pH 52 12, Crison Instrument, España) y el potencial Redox con una sonda redox (Electrodo de Ag 52 60, Crison, España); estas sondas envían la señal al equipo base en tiempo real para conocer las condiciones en el biorreactor.



Figura 4.3. Sondas de presión, Redox y de temperatura y cuadro de control de temperatura del reactor.

El volumen dentro del reactor se controla con 2 sensores de nivel binarios (Modelo LMT 100, IFM Electronic, Alemania). El sensor de bajo nivel se coloca al nivel de 5 L del reactor; si el volumen del reactor baja de este nivel envía una señal de parada del funcionamiento del sistema, parando todas las bombas, la filtración y el sistema de calentamiento del fango, como medida de protección por si se ha producido una fuga o un fallo de operación. De este modo, se mantiene un nivel mínimo de lodo en el reactor y no se estropean los elementos del equipo. El segundo sensor de nivel, se coloca al nivel máximo de trabajo del reactor, 10 L, controlando el proceso de llenado o de alimentación ya que cuando se alcanza el nivel máximo envía una señal de parada a la bomba de alimentación.

El caudal de biogás producido en el proceso de degradación en anaerobiosis se mide mediante un contador de biogás (Ritter Milligascounter Type MGC-1 PVCD, Ritter, Germany) y, posteriormente es almacenado en una bolsa de gases (Cali-5Bond™, Calibrated Instrument Int., USA) para su posterior análisis. El biogás producido entra en el contador formando burbujas, cada burbuja formada mueve un sistema pendular cuya oscilación corresponde con un volumen que ha sido previamente calibrado. En la bolsa de gases se almacena el biogás producido hasta alcanzar el volumen mínimo necesario para la medida, entonces se envía a un analizador de biogás (AWITE Energie GmbH, AWI Flex, Germany) que mide la concentración de los principales componentes del biogás: CH₄, CO₂, H₂ y H₂S.

En el módulo de filtración los parámetros más importantes, además del caudal de permeado producido, son las presiones. En el módulo de membrana hay colocados para el control del proceso 4 sensores de presión (PN 2024, IFM Electronic, Alemania): uno en la entrada del fango a la membrana, otro en la salida del rechazo, fango que vuelve al reactor, mediante estos dos sensores se controla la presión de entrada y salida del fango al reactor y se puede calcular la presión media en el lado del fango de la membrana. Un tercer sensor mide la presión del efluente al salir del sistema de membranas. Mediante estos valores se calcula la presión tras membrana (PTM) en el sistema, que representa la pérdida de presión en la membrana para producir el permeado. En la entrada del contralavado se situó un último sensor de presión para controlar que el proceso de contralavado y limpieza de las membranas, cuando correspondía, se realizasen en las condiciones óptimas de presión.

$$PTM = \frac{P_{Entrada} + P_{Rechazo}}{2} - P_{Permiado}$$

Ecuación 4.1



Figura 4.4. Equipos para el análisis del biogás y el control de su caudal.



Figura 4.5. Sensores de presión en el módulo de filtración.

4.2. CONDICIONES DE OPERACIÓN

El sistema BRMC-An piloto de laboratorio funcionó en un régimen de filtración continua y con alimentación en cargas. Trabajando de esta forma el caudal de alimentación al reactor estaba controlado por el caudal de filtración del permeado, este caudal se podía regular a través de la bomba peristáltica del permeado. En el cuadro eléctrico hay un temporizador que controla la bomba de alimentación; funciona comprobando desde el cuadro cada 30 minutos si el reactor se encuentra en su nivel máximo, si no es así, desde el cuadro de control, se conecta la bomba automáticamente para bombear el sustrato al reactor, hasta que se alcanza el nivel máximo en el biorreactor, entonces se desconecta la bomba.

Al operar de esta manera se puede controlar la CV en el reactor de dos formas. Por un lado, aumentando el caudal de permeado se aumenta también el caudal de alimento, de modo que, si se mantiene la DQO del alimento constante, la carga al reactor aumenta. Si no se desea aumentar el caudal de permeado, ya sea porque se estudia el comportamiento de las membranas a ese caudal o porque se está trabajando al límite, otra opción para aumentar la CV alimentada al biorreactor es mantener constante el caudal de permeado y aumentar la DQO del alimento. Esta segunda opción fue posible cuando se trabajaba con las aguas sintéticas, ya que, aunque la composición de ésta conservaba las proporciones entre los diferentes ingredientes se podía aumentar su concentración.

La filtración, por su parte, trabajó de forma continua con diferentes secuencias de permeado/contralavado. Esta secuencia de permeado/contralavado estaba automatizada desde el cuadro de control. La frecuencia de las secuencias se podía modificar, aunque normalmente se trabajó filtrando 30 minutos y contralavando 30 segundos, tiempo en el que se paraba la filtración. El contralavado se realizaba con permeado acumulado en un tanque de permeado para este fin, bombeándolo con una bomba peristáltica (Watson Marlow 520 U/REH, Watson Marlow, Inglaterra) con caudales 1,5-2 veces superior al de filtración. El contralavado se hacía desde el lado del permeado hacia el interior de la membrana (lado del fango) para desprender la torta que se pudiera haber formado en la superficie de la membrana.

4.2.1.Limpieza de membranas

Las membranas a lo largo de la experimentación tuvieron que someterse a procesos de limpieza debido al ensuciamiento acumulado en estas, que impedía alcanzar los rendimientos de filtración deseados. El protocolo de limpieza implementado es una medida de mantenimiento de las membranas para eliminar materia orgánica e inorgánica de la superficie de las mismas.

El protocolo de limpieza comprende un proceso de lavado alcalino, para la eliminación de la materia orgánica acumulada, y otra fase de lavado ácido, mediante la cual se eliminan los restos inorgánicos. En el lavado alcalino se empleó sosa caustica como reactivo, mientras que en el proceso de lavado ácido se utilizó un ácido fuerte, normalmente ácido nítrico. El protocolo de limpieza se estableció de acuerdo a las recomendaciones del fabricante de las membranas, Likuid NanoTech, este se muestra la Tabla 4.2, aunque en función de las necesidades de limpieza se modificaron los tiempos de cada fase, ya que si se observaba alta acumulación de restos organicos se alargaba la limpieza alcalina y se podía acorta la ácida si no se apreciaba importante la suciedad causada por restos minerales.

Tabla 4.2. Protocolo de limpieza del módulo de membranas en el BRMC-An de laboratorio.

Paso	Agua base	Reactivos	Temp, °C	T, min	Permeado	PTM, bar
Enjuague 1	Agua de red	Agua	Ambiente	10	Cerrado	0
Prelavado alcalino	Agua de red	Sosa caústica	Ambiente	20	Cerrado	0
Lavado alcalino	Agua de red	Sosa caústica Hipoclotito	30	30	Abierto	0,5 PON
Enjuague 2	Agua de red	Agua	Ambiente	10	Cerrado	0
Lavado ácido	Agua de red	Ác. nítrico	50	20	Abierto	0,5 PON
Enjuague 3	Agua de red	Agua	Ambiente	10	Abierto	0,5 PON

4.3. RESULTADOS CON AGUA SINTÉTICA

La adaptación del fango anaerobio para el tratamiento de agua sintética simulando el agua residual industrial procedente de la industria alimentaria se presenta en este apartado. Asimismo se analiza la capacidad máxima de carga del biorreactor con este tipo de aguas y se detectan los posibles problemas o efectos del proceso que pudieran causar problemas y dificultar un tratamiento apropiado cuando se aplica el proceso a las aguas residuales industriales.

La adaptación del fango al nuevo sustrato es uno de los principales retos, por lo que el estudio con el agua sintética podrá determinar la posibilidad de una buena adaptación del lodo anaerobio a este tipo de aguas y el tiempo necesario antes de poder trabajar con cargas normales en el reactor.

4.3.1. Importancia en la puesta en marcha: alcalinidad vs. AGVs

La puesta en marcha de un reactor anaerobio es uno de los pasos más importantes y delicados para el futuro buen funcionamiento de la planta. Está demostrado en numerosos estudios que el funcionamiento estable de los sistemas de digestión depende, en gran medida, de la creación de una biocenosis adecuada durante la etapa de arranque. Esto sigue siendo así en los reactores con membrana, aunque el proceso es considerablemente más rápido que en los reactores tradicionales. Durante la puesta en marcha, la concentración de compuestos intermedios de reacción (AGVs, como propionato, butirato, lactato y acetato) es uno de los principales indicadores del desarrollo del ecosistema microbiano, y hay que tratar de evitar que se produzca la acumulación de estos para controlar los microorganismos acidogénicos, que podrían producir la inhibición de los organismos metanogénicos, sensible a condiciones ácidas (Ike, Inoue et al. 2010).

Una situación de estrés provocado por acumulación de compuestos intermedios, puede producir un desequilibrio entre productores y consumidores de compuestos ácidos, y por lo tanto, la acumulación de AGVs en el reactor. Si el sistema carece de suficiente efecto tampón, esta situación de estrés provocaría una caída del pH en el biorreactor (Switzenbaum, Giraldo-Gomez et al. 1990, Grady Jr, Daigger et al. 2011). Para evitar esta

caída de pH, estudios previos establecen la relación apropiada entre la concentración de AGVs y la alcalinidad en el birreactor (AGV/Alcalinidad) entre 0,1 y 0,35 (Switzenbaum, Giraldo-Gomez et al. 1990, Sánchez, Borja et al. 2005). Además, una vez superada la fase de arranque, mediante el control de la concentración de AGVs se pueden detectar problemas provocados por sobrecargas en el sistema.

En el arranque del reactor anaerobio, con el fin de adaptar el cultivo bacteriano del licor anaerobio al nuevo sustrato, se comenzó con una CV de 0,5 kgDQO/m³/día. De esta forma se pretendía evitar la sobrecarga del reactor con la acumulación de AGVs por la falta de bacterias preparadas para el nuevo tipo de sustrato. En términos de eliminación de DQO, el digestor comenzó con la degradación del 67% de la materia orgánica y fue aumentando hasta alcanzar más del 90% de eliminación de DQO después de 18 días de funcionamiento (Figura 4.6). Sin embargo, de forma simultánea el pH en el reactor anaerobio disminuyó de 7,5 a 6,5 y la relación AGV/Alcalinidad aumento de 0,2 a 0,8, alcanzando valores en los que el reactor podría desestabilizarse y dificultar el futuro buen funcionamiento del mismo. Por ello, como medida correctora se añadió al sustrato una concentración entre 2000 y 2500 ppm de bicarbonato, para mantener la relación AGV/Alcalinidad dentro de unos valores que aseguren la estabilidad del sistema, y se continuó operando de esta manera durante toda la experimentación para mantener el proceso controlado.

Después de conseguir la estabilización en el reactor biológico, mediante la adición de NaHO₃, la alcalinidad aumentó, reduciendo la relación AGV/Alcalinidad a valores estables, por debajo de 0,4. El pH aumentó hasta situarse en valores entre 7,2 y 7,5, y, de este modo, aumentó la eliminación de DQO por encima del 90%. Una vez que la eliminación de DQO, la producción de biogás y la concentración de CH₄ alcanzaron condiciones estables se consideró completa la fase de desarrollo de los diferentes microorganismos implicados en la degradación anaerobia del sustrato rico en almidón, y se prosiguió con el aumento de la CV al reactor para estudiar la capacidad del tratamiento del sistema.

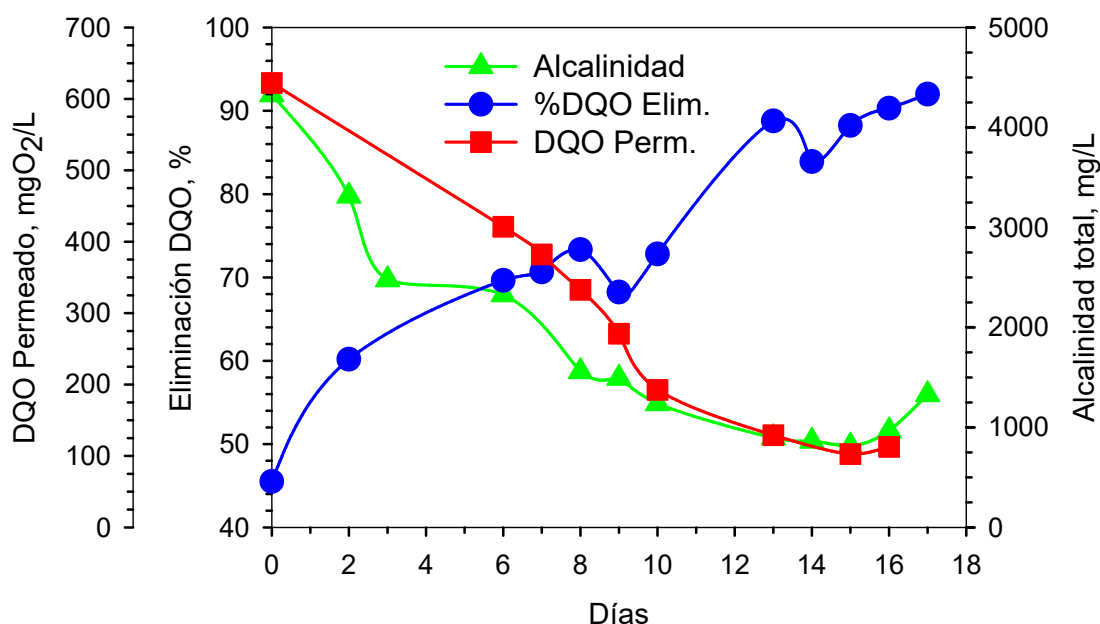


Figura 4.6. Condiciones del biorreactor a escala de laboratorio durante su puesta en marcha con agua sintética.

4.3.2. Degradación de la carga orgánica y calidad del permeado

Una vez se consideró completada la fase de puesta en marcha del reactor, la CV se fue aumentando “salto a salto” durante 35 semanas de operación, estudiando el efecto que la carga orgánica tiene sobre el rendimiento del reactor, ya fuese aumentado la DQO del sustrato alimentado o reduciendo el TRH (Figura 4.7). Cada incremento de CV en el reactor se produjo una vez que los parámetros principales del sistema se habían estabilizados a la nueva carga introducida, principalmente eliminación de DQO, producción de biogás y concentración de metano en el biogás. Así en el reactor se consiguió aumentar la carga progresivamente hasta alcanzar la CV mayor de trabajo de 7 kg_{DQO}/m³/día, desde la CV de 0,5 kg_{DQO}/m³/día con la que se inició el proceso. Estos saltos de CV en el reactor normalmente fueron de 0,5 kg_{DQO}/m³/día, al principio del proceso era necesario esperar 3-4 semanas hasta que el sistema alcanzaba la estabilidad para poder aumentar de nuevo la carga, mientras que trabajando con CV superiores a 3-4 kg_{DQO}/m³/día el tiempo de adaptación de los microorganismos, a cada aumento de carga, era menor, así en 10 días o 2 semanas era posible aumentar de nuevo la carga.

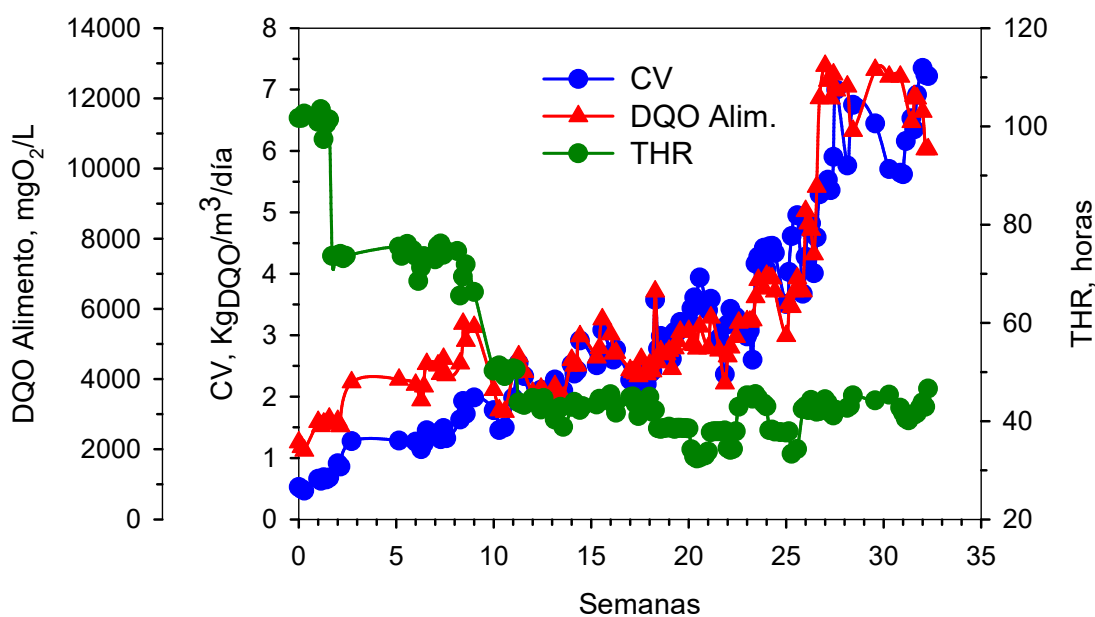


Figura 4.7. Aumento de la carga orgánica en el reactor anaerobio y evolución del TRH.

La degradación por anaerobiosis de los compuestos orgánicos fue muy eficiente (95-98% de eliminación de DQO) a lo largo de todo el tiempo de operación, independientemente del aumento de la DQO del alimento, entre 2000 y 12000 mgO₂/L (Figura 4.7), obteniendo un permeado de alta calidad en todos los casos, con una DQO inferior a 300 mgO₂/L (Figura 4.8). Los AGVs dentro del reactor nunca alcanzaron altos niveles de concentración, manteniéndose siempre las condiciones de estabilidad; el pH y la alcalinidad se controlaron de manera adecuada con la adición de una solución tampón cuando fue necesario. Únicamente, en algunos momentos después de aumentar la carga orgánica al reactor aumentaron las concentraciones de los ácidos acético y propiónico, con concentraciones siempre por debajo de 70 ppm, aunque después de unos días en lo que todos los microorganismos se adaptaban al aumento de la CV desaparecían estos picos y se recuperaban las condiciones anteriores en el reactor.

Al aumentar la CV en el reactor siempre se producían pequeños episodios de inestabilidad que se manifestaban con una disminución del pH, aumento de la DQO en el

permeado y pequeños picos de ciertos AGVs, por ello en cada aumento de la CV se debía ser cuidadoso de no realizar un salto excesivamente pronunciado y, además, acompañar ese aumento con la adición de solución tampón para prevenir que la inestabilidad alcance niveles difíciles de recuperar.

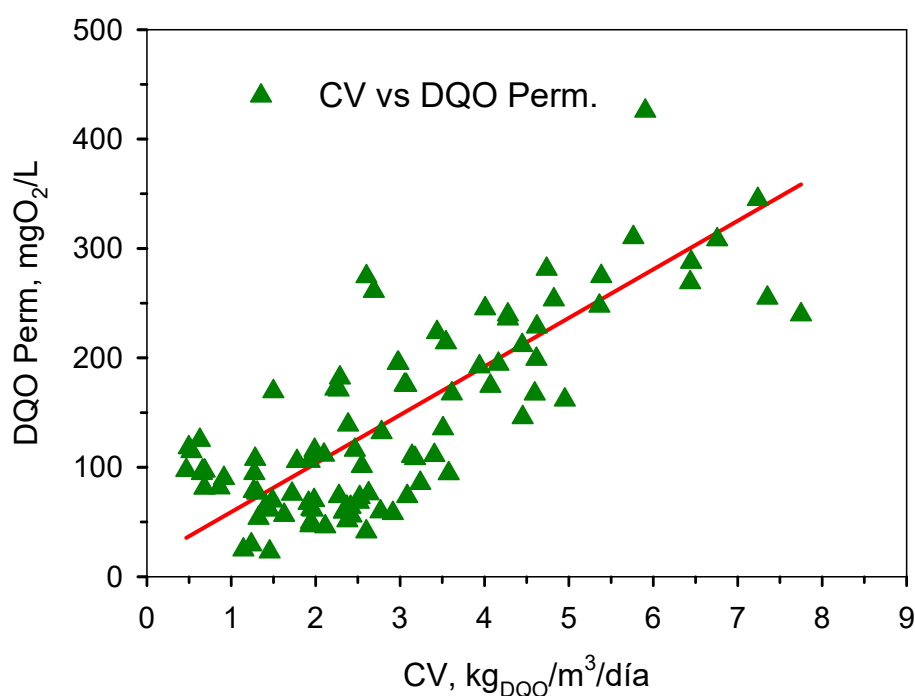


Figura 4.8. Comparación de la CV en el reactor con la calidad del permeado producido al salir del BRMC-An.

Según se fue aumento la CV al reactor durante la experimentación, la concentración de sólidos también fue aumentando desde los 7 g/L de SS al inicio del tratamiento hasta aproximadamente 20 g/L con una CV de 2 kg_{DQO}/m³/día (Figura 4.9). Al aumentar la CV al reactor los sólidos en el fango aumentaron de forma proporcional hasta superar los 30 g/L, por lo que con el fin de controlar y evitar que la concentración de SS aumentase más, lo cual podría perjudicar al rendimiento de las membranas, se aplicó una purga de lodo diaria. Para mantener la concentración de SS en el rango deseado entre 15 y 20 g/L,

considerado como el óptimo de operación de las membranas cerámica, según el fabricante, se extrajo un volumen de 180 mL/día trabajando así con un TRS de 65 días. A pesar de ello se produjeron episodios de aumento de los sólidos en el reactor por encima de los valores considerados óptimos, mostrando la necesidad de un control casi diario de este factor para poder trabajar dentro de las condiciones de diseño del equipo.

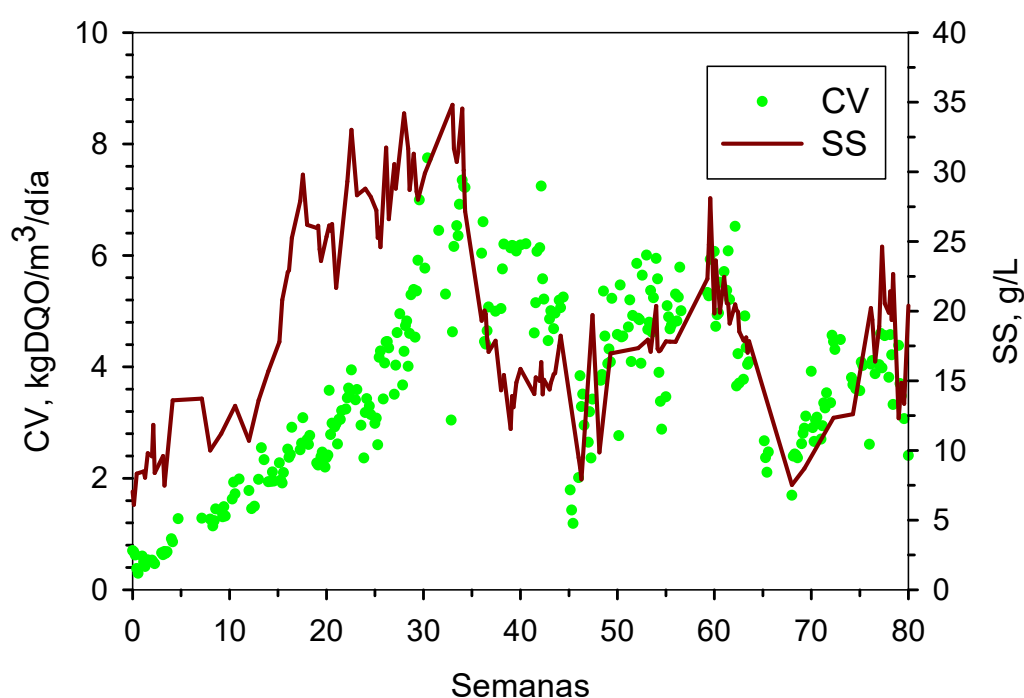


Figura 4.9. Evolución de la concentración de sólidos en el biorreactor del BRM anaerobio con la variación de la carga al reactor.

Al final de este estudio, se alcanzó una carga orgánica de trabajo en el reactor de 7,1 kgDQO/m³/día. Esto se consideró suficiente para el estudio preliminar con agua residual sintética rica en almidón y, por tanto, se continuó con el estudio en el mismo BRMC-An de laboratorio con el tratamiento del efluente de origen industrial, del que se espera mayores complicaciones debido a la mayor complejidad del agua industrial.

4.3.3. Producción y composición del biogás

La producción de biogás es otro de los parámetros más importantes en un proceso de degradación anaerobia, además también es un importante indicador de la estabilidad del proceso. Además de la producción total de biogás en el reactor, la concentración de metano es el parámetro más importante, aunque también es importante conocer la concentración de H_2 , ya que aporta información sobre el metabolismo de algunos grupos de microorganismos, especialmente de las bacterias acetogénicas; también son importantes las concentraciones de CO_2 , H_2S y O_2 , este último es más bien un indicador de que el proceso se está realizando en condiciones anaerobias adecuadas.

La producción de biogás, en cuanto a producción total del reactor, fue en aumento junto con el incremento de la CV al reactor como corresponde a una mayor cantidad de materia orgánica a degradar. Así el arranque del proceso comenzó con la producción de $0,2 L_{biogas}/L_{reactor}$, mientras que según fue aumentando la carga y la presencia de bacterias especializadas en la producción de metano se consiguió una producción de metano de $4 L_{biogas}/L_{reactor}$ con la mayor CV aplicada al reactor ($7 \text{ kgDQO}/m^3/\text{día}$).

En cuanto al metano producido, expresado en función de la cantidad de DQO eliminada, en el reactor comenzó con valores bajos durante el arranque, en torno a $0,2 m^3CH_4/kgDQO_{eliminada}$. A lo largo de la experimentación, mientras la microbiota se iban adaptando al sustrato, la producción de metano fue aumentando hasta situarse en valores estables de $0,34 m^3CH_4/kgDQO_{eliminada}$ al cabo de 20 semanas de tratamiento (Figura 4.10). Este valor se encuentra muy próximo del valor teórico (de acuerdo con la estequiometría de la reacción, teóricamente la mayor producción de metano en un proceso anaerobio es de $0,35 m^3CH_4/kgDQO_{eliminada}$), lo que es indicativo de una completa y buena adaptación de las distintas familias de microorganismos al sustrato, ya que las especies metanogénicas son las más lentas en crecer y las más sensibles del proceso (McMahon, Zheng et al. 2004, Kobayashi, Yasuda et al. 2009).

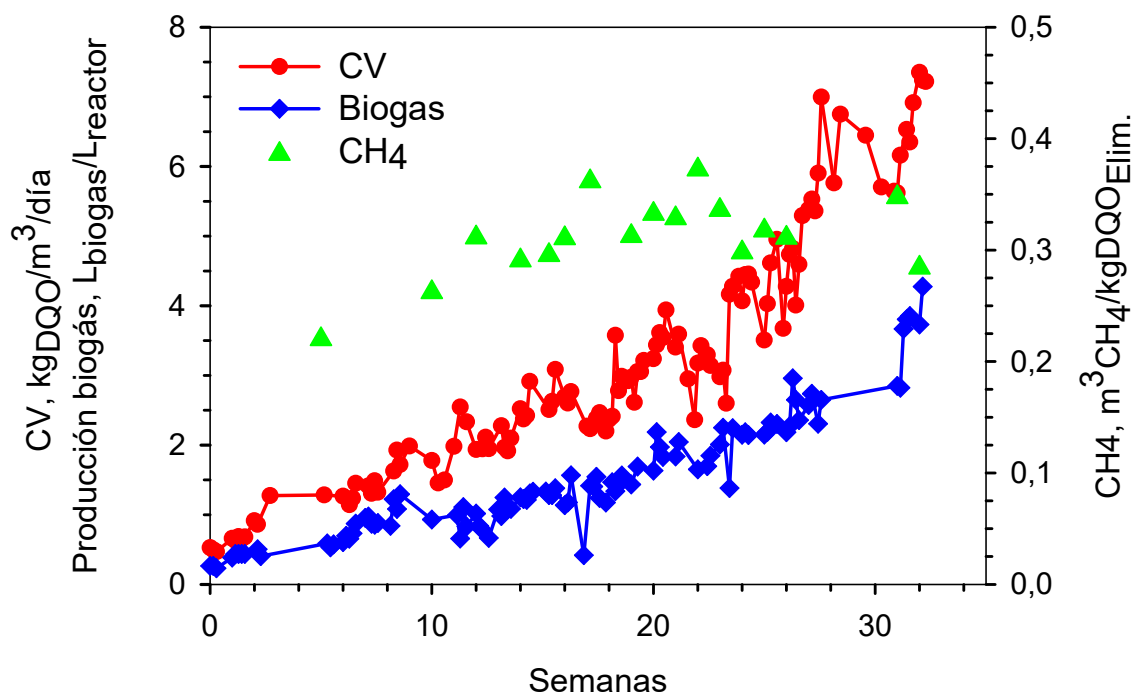


Figura 4.10. Evolución de la producción de biogás y metano, expresado en función de la DQO eliminada, con el aumento de la CV al reactor anaerobio.

La producción de biogás aumentó junto con la CV con una relación media aproximada de 0,6 L de biogás por g de DQO eliminado. Así cuando se trabajó en el reactor con una CV de 5 kgDQO/m³/día se generaron 2,5 Lbiogas/Lreactor en el reactor, mientras que con la mayor carga de trabajo se llegaron a producir 4 Lbiogas/Lreactor. Este biogás tenía una concentración media de metano del 60%, la concentración de biogás oscilaba normalmente entre el 50% y el 70% (Figura 4.11). Durante la experimentación, se observó que la concentración de metano en el biogás estuvo afectada por la adición de bicarbonato al reactor. Trabajando siempre con condiciones estables y óptimas en el reactor; sin la adición de HCO_3^- la concentración de CH_4 bajaba al 45-52%, mientras que con la adición de HCO_3^- al sistema su concentración llegó a aumentar hasta el 70%.

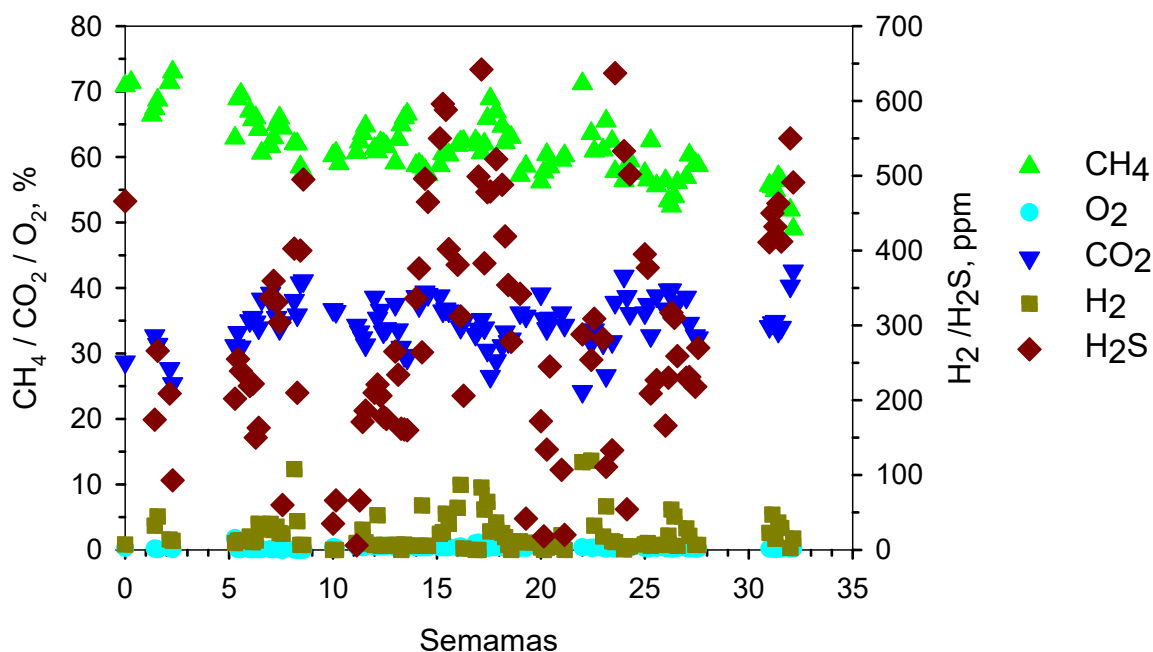


Figura 4.11. Composición del biogás producido en el BRM de laboratorio tratando agua sintética (CH_4 ; O_2 ; CO_2 ; H_2 ; H_2S) con el tiempo.

4.4. RESULTADOS CON AGUA INDUSTRIAL

El estudio del tratamiento del agua residual sintética en el equipo BRMC-An de laboratorio, simulando las características del agua residual industrial, se consideró completo una vez que se consiguió trabajar de forma estable con una CV de 7 $\text{kgDQO}/\text{m}^3/\text{día}$, y con un gran rendimiento en la eliminación de la DQO alimentada, reduciendo hasta en un 95% la DQO en el permeado obtenido de la filtración. El sistema mostró la capacidad e retención de sólidos dentro del reactor del 100%, con lo que se consiguió trabajar en las concentraciones de SS deseadas.

Una vez superada esta etapa, se inició el tratamiento de las aguas residuales industriales altamente cargadas en materia orgánica. Debido a que estas aguas son muy similares a las aguas sintéticas con las que se ha trabajado, no se hizo necesario un proceso de puesta en marcha, aunque sí un periodo de adaptación, ya que las aguas residuales industriales son más complejas que la sintética considerada. Al objeto de conseguir tal

adaptación se redujo la CV inicialmente evitando someter a la biomasa activa a una situación de estrés debido al cambio de aguas.

4.4.1. Influencia del cambio del sustrato

El cambio de agua sintética a agua residual industrial produjo cierta inestabilidad inicial en el sistema. Trabajando en el BRMC-An de laboratorio con agua residual de la industria alimentaria se demostró que la mayor complejidad de estas aguas, frente a las aguas sintéticas, tiene un ligero efecto negativo en el rendimiento del sistema (Tabla 4.3). Al final del estudio con el agua industrial se alcanzó una CV máxima en el biorreactor de 5 kgDQO/m³/día en condiciones estables, aunque la calidad del efluente, la producción de biogás, así como la concentración de metano, disminuyeron respecto al tratamiento con agua sintética. En todo caso, el rendimiento del proceso se consideró satisfactorio con unos resultados en el efluente final y en la producción del biogás adecuados para permitir continuar con la optimización industrial del tratamiento.

Tabla 4.3. Comparación del rendimiento del BRMC-An de laboratorio tratando agua sintética y agua industrial.

	Agua sintética	Agua industrial
Eliminación DQO, %	97.0 ± 0.8	87.5 ± 4.7
AGVs, mg/L	46.0 ± 24.9	96.4 ± 41.4
Biogas, L _{biog.} /L _{react.} /day	2.5 ± 0.3	1.7 ± 0.2
CH ₄ , m ³ CH ₄ /kgDQO eliminado	0.34 ± 0.2	0.26 ± 0.2

La eliminación de DQO en el tratamiento del agua residual industrial se redujo respecto al tratamiento del agua sintética, si en el tratamiento del agua sintética se consiguió trabajar en condiciones estables eliminando el 95% de la DQO total del agua (Etapa-I de operación, Figura 4.12), en el tratamiento del agua residual procedente de la producción de quicos de maíz la eliminación de DQO fue entre el 85 y 90% de la DQO

total (Etapa-II de operación, Figura 4.12). A pesar de la disminución en el rendimiento del proceso la calidad el efluente obtenido seguía siendo muy alta.

El permeado producido en la filtración de BRMC mostró la ligera disminución del rendimiento del proceso ya que debido a una mayor acumulación de AGVs en el sistema. En momentos puntuales del proceso aparecieron picos importantes de ácido propiónico (> 300 ppm) y ácido acético (Figura 4.13). Durante el tratamiento del agua sintética también aparecieron algunos picos de AGVs, especialmente ácido acético, aunque como se puede ver en la Figura 4.13 la concentración de AGVs y la persistencia de estos en el sistema fue superior al trabajar con las aguas industriales. Esta mayor acumulación de AGVs pudo estar causada por la mayor complejidad de las aguas industriales, tanto por el contenido orgánico como inorgánico, produciendo un desacoplamiento entre los productores y consumidores de ácidos, o por la baja capacidad tampón del sistema para evitar una bajada del pH (Switzenbaum, Giraldo-Gomez et al. 1990, Grady Jr, Daigger et al. 2011).

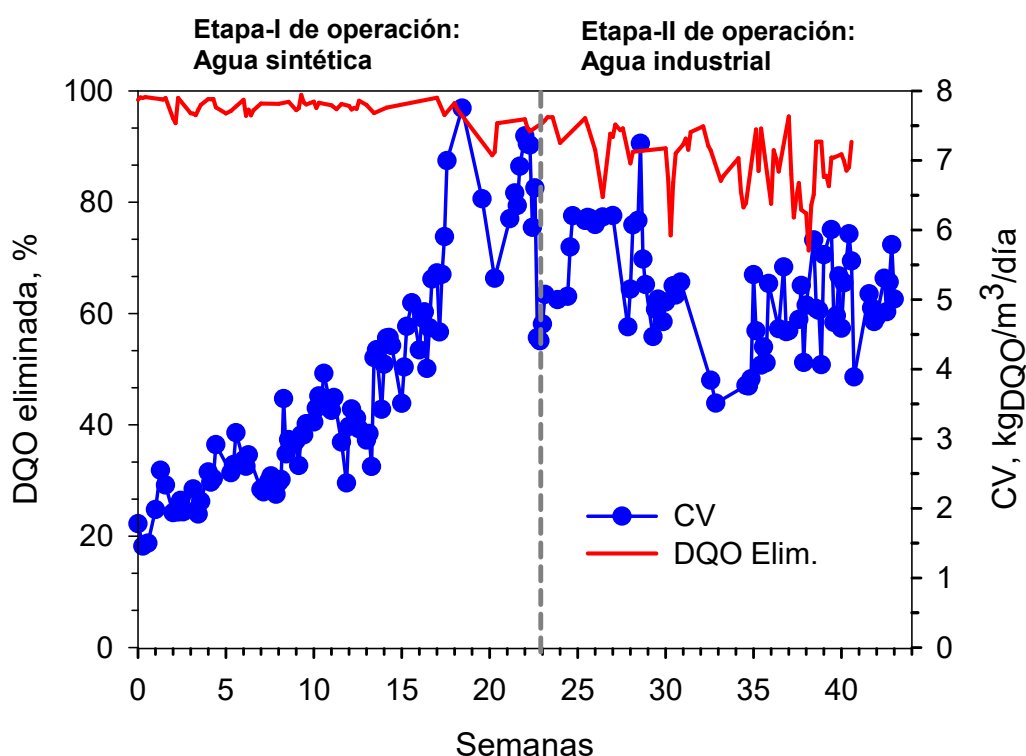


Figura 4.12. Evolución de la CV y de la eliminación de DQO en el BRMC-An de laboratorio tratando agua sintética y agua industrial.

En lo que respecta a la producción de biogás y su calidad se observa que al igual que sucedía con la calidad del permeado producido, con el cambio de sustrato se produjo una disminución de la cantidad de biogás generado así como de la producción de metano en relación con la DQO eliminada (Figura 4.14). En la figura 4.14 se observa que la producción de biogás, trabajando con una CV de 5 kgDQO/m³/día, disminuye de 2,5 L_{biogas}/L_{reactor} tratando agua sintética a 1,7 L_{biogas}/L_{reactor} al cambiar del agua sintética al agua industrial. Así mismo, la concentración media de CH₄ en el biogás disminuye, teniendo una producción media de 0,26 m³CH₄/kgDQO_{eliminada}, cuando en la Etapa-I de operación la media era de 0,34 m³CH₄/kgDQO_{eliminada}. Como sucede en el caso del permeado y la eliminación de DQO, la mayor complejidad de las aguas a tratar parece provocar cierto estrés en el reactor, provocando una disminución en el rendimiento global del proceso.

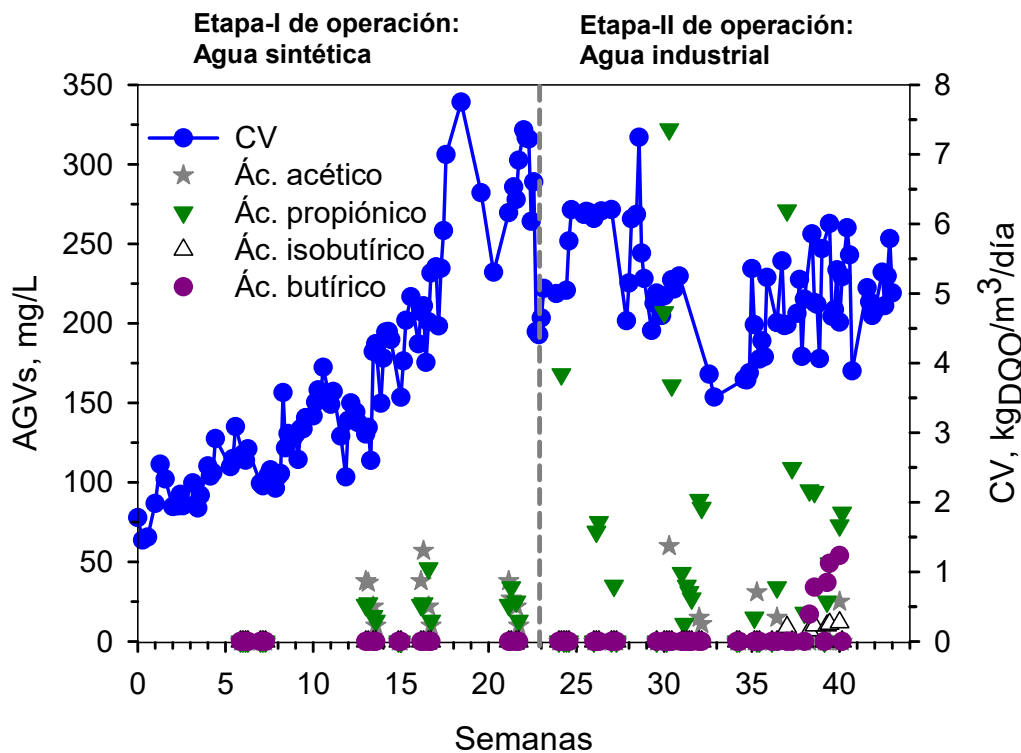


Figura 4.13. Evolución de la concentración de AGVs en el permeado con la CV en el BRMC-An de laboratorio en el tratamiento de agua sintética y de agua residual industrial.

La pérdida de eficacia en el tratamiento de las aguas industriales puede deberse a múltiples razones, como la incompleta cocción del maíz y sus aditivos por alteraciones en el proceso industrial de fabricación de quicos. En estos casos, el agua residual que llega al sistema puede contener restos de granos de maíz medio cocidos, los cuales hacen más complejo el proceso de digestión por las bacterias anaerobias, por la dificultad de romper paredes celulares antes de acceder a la materia orgánica (Würsch, Del Vedovo et al. 1986). Además, cualquier tipo de aditivo estabilizador artificial incorporado durante el proceso es probable que proporcione carga orgánica no biodegradable a las aguas residuales.

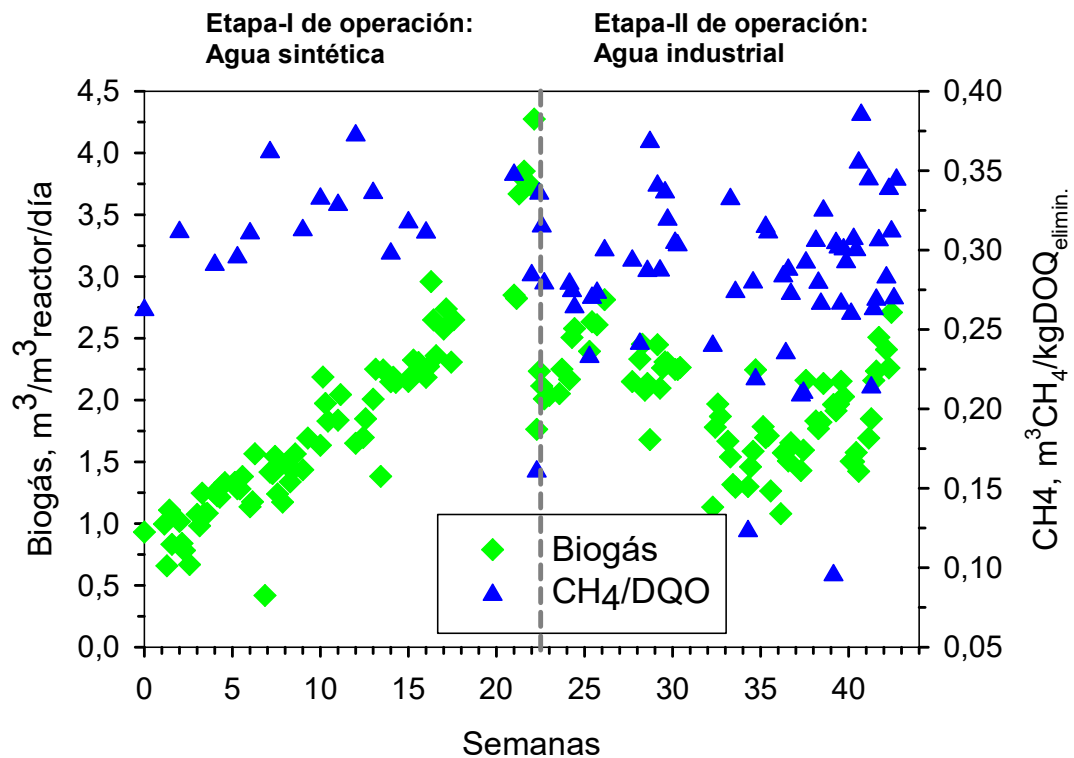


Figura 4.14. Producción de biogás y metano en función de la DQO eliminada en el tratamiento de agua sintética e industrial en el BRMC-An de laboratorio.

A pesar del menor rendimiento obtenido en el proceso BRMC-An al tratar aguas industriales frente a las aguas sintéticas, durante más de 20 semanas el sistema fue capaz de tratar el agua residual industrial con una elevada CV ($5 \text{ kgDQO}/\text{m}^3/\text{día}$), alcanzando una

eliminación estable de más del 85% de la DQO alimentada. Durante el proceso se tuvo una producción media de biogás próxima a los 2 m³ de biogás por m³ de reactor, con una concentración de metano superior al 60%, alcanzado incluso un 70% de CH₄ en el biogás, en largos periodos durante el tratamiento. Estos son unos resultados que se pueden considerar prometedores para el tratamiento de un efluente complejo y altamente cargado de una planta alimentaria, los cuales se tratarán de verificar en el tratamiento *in-situ* en una planta semi-industrial, para analizar el comportamiento de un sistema BRMC-An con una configuración comparable a un sistema industrial.

4.4.2. Estudio energético

La utilización del biogás producido en el tratamiento anaerobio de aguas residuales para producir energía y así cubrir parte de las necesidades energéticas del proceso es de especial interés para este estudio. El biogás podría utilizarse en la misma planta ya fuera para la generación de calor y así cubrir la demanda energética del reactor para mantener su temperatura en el punto óptimo, o para la generación de energía eléctrica, con lo que se podría cubrir una parte importante de la demanda de la planta, que en el caso de un BRM con membranas externas trabajando en flujo cruzado son elevados.

Si en la planta industrial existen quemadores para la generación de energía o vapor de agua a partir de gas, el biogás producido en el tratamiento del agua residual podría utilizarse directamente sin necesidad de ningún tratamiento previo, en estos mismos equipos de combustión ya existentes, únicamente se tendrían que aplicar ligeras modificaciones para adaptar estos quemadores a las calidades del biogás obtenido.

Para poder calcular la capacidad de generación de energía que tendría el BRMC-An de laboratorio, habría que seleccionar las condiciones de operación, a partir de los datos obtenidos de la experimentación, para estimar la producción de biogás y su concentración de metano, Tabla 4.4. Además, se deben conocer las propiedades caloríficas del biogás producido para poder calcular la capacidad de generación de energía de este biogás, estas propiedades dependen fundamentalmente de la concentración de metano en el biogás; a partir de los resultados obtenidos en las experimentaciones en la planta de laboratorio se

puede considerar una concentración media de CH_4 en el biogás del 60%, las propiedades del biogás de acuerdo con esto se muestran en la Tabla 4.5. Además, se debe tener en consideración, que el poder energético es un valor teórico, la cantidad real de energía obtenida dependerá de la tecnología utilizada y del rendimiento en cuanto a la recuperación energética de esta tecnología.

Tabla 4.4. Producción de biogás y concentración de metano en la planta BRMC-An de laboratorio en el tratamiento de agua residual sintética e industrial.

	Agua sintética	Agua industrial
CV, $\text{kg}_{\text{DQO}}/\text{m}^3/\text{día}$	7	5
Biogás producido, $\text{m}^3/\text{m}^3\text{agua tratada}$	4	1,7
CH_4 en el biogás, %	60	60
Producción eléctrica, $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3\text{agua tratada}$	8,28	3,52
Producción calorífica, $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3\text{agua tratada}$	10,68	4,54

Los requerimientos energéticos de un BRM se pueden dividir principalmente en la energía para la obtención del permeado (filtración) y la energía para el control del ensuciamiento de las membranas. En un sistema BRM con las membranas acopladas en el exterior, la energía para la obtención del permeado dependerá del caudal de permeado y de la PTM en el sistema de filtración. En cuanto al control del ensuciamiento en la BRM con membranas externas gracias a la recirculación del lodo a alta presión se tiene un gran control, aun así es necesario el bombeo contracorriente respecto a la filtración de permeado, por lo que la energía necesaria para el proceso dependerá del caudal bombeado y de la diferencia de presión producido. Además, en este caso habría que tener en cuenta también la energía necesaria para el calentamiento del reactor, ya que, según el diseño y el método de operación, este debe trabajar en las condiciones óptimas mesófilas, 35°C .

Tabla 4.5. Propiedades energéticas del biogás con una concentración de metano del 60% (Appels, Baeyens et al. 2008).

Poder calorífico inferior (PCI) biogás 60% CH₄	5500 kcal/Nm ³
Densidad CH₄	0,67 kg/m ³
CH₄ LHV por peso	13187 kcal/kg
CH₄ LHV por volumen	8835,29 kcal/Nm ³
Producción eléctrica por m³ de biogás	2,07 kW·h
Producción calorífica por m³ biogás	2,67 kW·h

De acuerdo con la bibliografía, el consumo energético en una planta BRM-An con membranas externas se estima entre 5 y 12 kW·h/m³, dependiendo de la velocidad del flujo cruzado en las membranas y la concentración de SS en el reactor, ya que ambos parámetros afectarán a la velocidad de flujo y pérdida de presión en el sistema (Cadi, Huyard et al. 1994, Elmaleh and Abdelmoumni 1997, Saddoud, Ellouze et al. 2006, Martin, Pidou et al. 2011). Aparte de estos consumos energéticos, si en la planta se trabaja en condiciones mesófilas a 35 °C, será necesario un consumo extra de energía para el calentamiento del lodo en el reactor; aunque al trabajar a 35°C se mejora la producción de biogás en el sistema y el rendimiento del tratamiento.

La planta de laboratorio fue diseñada con el objetivo de estudiar la posibilidad de tratamiento de aguas residuales altamente cargadas procedentes de la industria alimentaria, comprobar el comportamiento del reactor anaerobio y analizar la capacidad de filtración y resistencia al ensuciamiento de distintas membranas. Pero en el diseño no se tuvo en cuenta la optimización del consumo energético, como sí se ha considerado al diseñar la planta semi-industrial, por lo que en esta planta no se va a estudiar su consumo energético ya que el resultado no sería significativo.

4.5. SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS LIMITANTES

A lo largo de la experimentación sucedieron diversos problemas en el reactor anaerobio, los cuales son comunes en muchos procesos BRM anaerobios, algunos afectaron de manera importante al rendimiento del equipo. Por ello, en este estudio al considerarse preliminar para la posterior aplicación del tratamiento en el BRMC-An semi-industrial, se analizaron los diferentes problemas experimentales encontrados y las diferentes soluciones propuestas para mantener las condiciones de operación estables y dentro de los parámetros establecidos para el BRMC-An.

4.5.1.Reducción de H₂S en el biogás

La presencia de sulfatos es inevitable, especialmente cuando se trabaja con efluentes industriales. Por tanto, el H₂S es un compuesto común en el biogás, pero también es un compuesto nocivo y muy corrosivo que, de encontrarse en concentraciones elevadas, impide el uso del biogás para la generación de energía o calor por los problemas que generaría en la cámara de combustión, además de contaminar los gases expelidos de la combustión. Por ello, se hizo a lo largo de la experimentación un seguimiento de su concentración. En el tratamiento de las aguas residuales sintéticas no se observaron altas concentraciones de H₂S, mientras que con las aguas residuales industriales, a partir de un CV en el reactor de 3,5 kgDQO/m³/día aparecieron picos de concentración de H₂S elevados, por encima de 1000 ppm (Figura 4.15). La presencia de H₂S en el biogás se debe a la reducción de sulfatos a sulfitos por las bacterias anaerobias sulfato-reductoras.

(Charles, Cord-Ruwisch et al. 2006) mostró que la concentración de ácido sulfhídrico en el biogás puede reducirse a prácticamente cero mediante la adición de FeCl₃ al biorreactor. El método consiste en la adición de compuestos de hierro al digestor para precipitar el sulfuro como sulfuro de hierro. De esta forma el azufre precipitado saldría junto con el permeado o con el lodo, pero en una concentración aceptable.



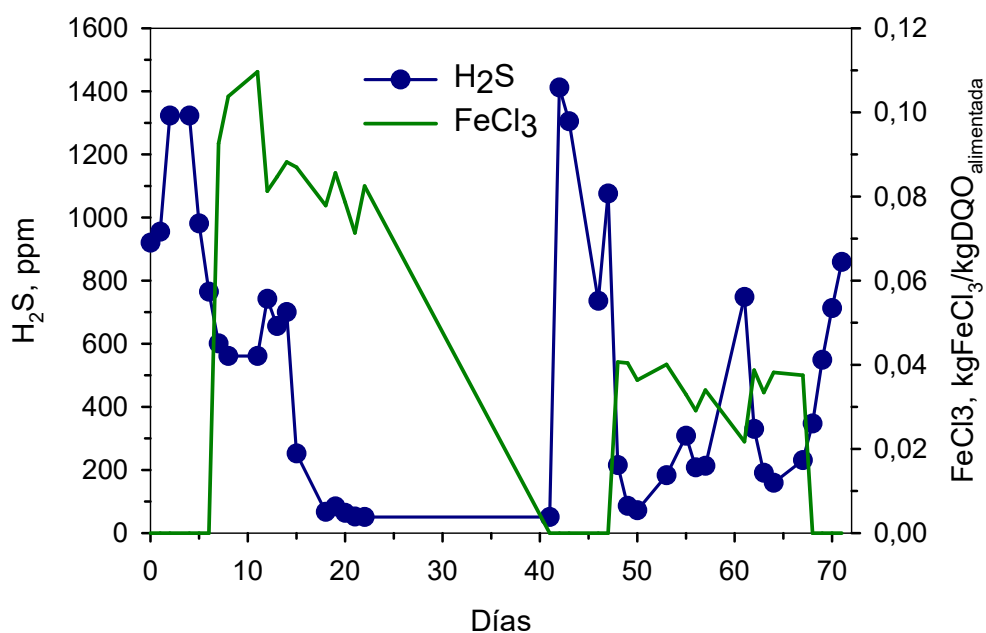


Figura 4.15. Eliminación de H₂S del biogás producido en el BRMC-An de laboratorio mediante la adición de FeCl₃.

Para estudiar el efecto de la adición de FeCl₃ en el biorreactor, durante un periodo del tratamiento de las aguas residuales industriales, se inyectó este compuesto directamente al reactor, además se probaron con diferentes concentraciones para obtener la concentración de FeCl₃ óptima para la eliminación del H₂S producido. En primer lugar se pudo observar cómo la adición de FeCl₃ tuvo un efecto inmediato en la reducción del H₂S presente en el biogás, reduciendo su concentración de 1200 ppm a menos de 200 ppm. Asimismo, cuando se dejó de inyectar FeCl₃ al biorreactor la concentración de H₂S volvió a aumentar a los valores previos en un poco tiempo (Figura 4.15). Para optimizar la concentración de FeCl₃ dosificada al reactor se probó con concentraciones entre 0,11 y 0,03 kgFeCl₃/kgDQO_{alimentada}. Finalmente se encontró que la adición de entre 0,03 y 0,06 kgFeCl₃/kgDQO_{alimentada} era suficiente para reducir la concentración de H₂S a 100 ppm (Figura 4.15), concentración de H₂S con la que el biogás no presentaría problemas para su uso en cámaras de combustión.

4.5.2. Control de espumas en el digestor anaerobio

Un importante problema que sobrevino ocasionalmente en los estudios de laboratorio fue la formación de espumas en el reactor. La formación de espumas afecta de manera muy importante al sistema de filtración, ya que produce grandes cambios en las presiones y reduce considerablemente el caudal de permeado obtenido. Además, otro importante efecto de las espumas, relacionado en particular a la seguridad del reactor, fue el bloqueo de la salida de biogás del reactor. En alguna de las ocasiones, las espumas formadas ocuparon la totalidad del volumen del reactor, incluido el espacio de cabeza para el gas, y formando un torta en la salida del biogás y produciendo la acumulación de presión en el reactor.

La formación de espumas está muy probablemente asociada a los cambios en la alimentación, ya sea en cuanto a la cantidad o a la calidad del sustrato (Moeller, Görsch et al. 2012). Además, en varias publicaciones se muestra la mayor tendencia a la formación de espumas cuando se tratan aguas residuales ricas en almidón, el cual, actúa como estabilizador de las espumas (Moeller, Görsch et al. 2012). Durante las semanas de operación en el equipo de laboratorio, las espumas se formaron principalmente cuando se realizaron aumentos bruscos en la CV alimentada al reactor. Otro factor que se contempló como posible causante de las espumas está relacionado con posibles preparaciones defectuosas del agua sintética en las que el almidón solo se habría hidrolizado parcialmente.

Existen diferentes soluciones para la eliminación de las espumas, una vez que se han formado en el reactor. Una de las más rápidas y eficaces soluciones es el empleo de agentes anti-espumantes, los cuales consiguen la rápida eliminación de las espumas formadas y evitan que se formen de nuevo. Sin embargo, a pesar del hecho de que los agentes anti-espumantes son biodegradables, estos aportan una altísima cantidad de DQO al sistema, pudiendo desestabilizar el proceso anaerobio y empeorar la calidad del efluente. Además, también aumentan la viscosidad del lodo, causando problemas en la filtración, por lo que esta opción no se consideró.

Otra opción que aporta resultados satisfactorios consiste en aplicar un periodo de dieta estricta a los microorganismos, eliminando o reduciendo significativamente la alimentación al reactor durante unos días, hasta la total desaparición de las espumas. A

nivel industrial, si se cuenta con un tanque de homogenización suficientemente grande, esta segunda alternativa es la mejor opción. Sin embargo, no siempre es posible reducir la alimentación al sistema de tratamiento sin afectar al proceso productivo de la planta.

Una tercera opción es la eliminación mecánica de las espumas. A escala de laboratorio una solución fácil y rápida es eliminar las espumas a través de una válvula en la parte superior del reactor, o a escala industrial bombear fuera del reactor parte de su contenido para dar espacio a las espumas y romperlas con los agitadores del reactor (Moeller, Görsch et al. 2012).

Aunque, como se ha indicado, existen soluciones técnicas para eliminar las espumas que se han formado en el reactor, en general, la mejor la opción más sencilla y económica es implementar un estricto protocolo de operación para evitar la formación de espumas desde el comienzo mediante un control riguroso de la alimentación al reactor. En particular, evitar cambios bruscos de CV al reactor es de gran importancia, especialmente durante el arranque del sistema. Además, tratar de asegurar la completa hidrólisis del almidón con temperaturas por encima de 120°C durante el cocinado. En el agua industrial, en el caso que se produzca un proceso incompleto de cocinado del maíz, se incrementa el riesgo de la formación de espumas. Por tanto, en estos casos se debe prever la necesidad de utilizar antiespumantes si la capacidad de tratamiento de las aguas residuales no permite disminuir la alimentación al reactor.

4.6. RESULTADOS EN CONDICIONES TERMÓFILAS

Se realizó un experimento trabajando en el biorreactor en condiciones termófilas, con el fin de comprobar si se conseguía una mejora de la producción de biogás y en la velocidad de degradación de la materia orgánica. Debido a la escasez de biorreactores anaerobios trabajando en condiciones termófilas no fue posible obtener un lodo específico, por lo que se utilizó el mismo fango anaerobio con el que se realizaron los estudios en condiciones mesófilas y se procedió a su adaptación a las condiciones termófilas.

El cambio de temperatura de condiciones mesófilas a termófila se realizó en un solo salto de temperatura, ya que de acuerdo con la bibliografía (Boušková, Dohanyos et al. 2005, Tian, Zhang et al. 2015) la adaptación del fango anaerobio puede ser más rápido si el

cambio de temperatura se hace en un único salto y no con aumentos graduales de la temperatura. Por tanto, la temperatura se aumentó en el reactor de 35 °C a 55 °C. Al igual que durante el arranque del reactor anaerobio en condiciones mesófilas, el tratamiento se inició con aguas residuales sintéticas, simulando las características de las aguas reales, por la mayor facilidad para controlar las condiciones de la alimentación y por su menor complejidad.

Como se esperaba, el cambio de temperatura produjo la inhibición inicial de la actividad microbiana, observándose en una disminución acusada de la eliminación de DQO y de la producción de biogás (Figuras 4.16 y 4.17). Durante el arranque se tuvo que bajar la CV al reactor por debajo de 2 kgDQO/m³/día para evitar la excesiva acumulación de AGVs, con la consecuente caída del pH en el reactor y la desestabilización del proceso de digestión. Se puede decir que el tiempo de arranque del reactor en condiciones termófilas se prolongó durante 3 semanas, ya que fue a partir de la tercera semana desde que se aumentó la temperatura a 55°C, cuando comenzó a aumentar la eliminación de DQO y la producción de biogás en el reactor.

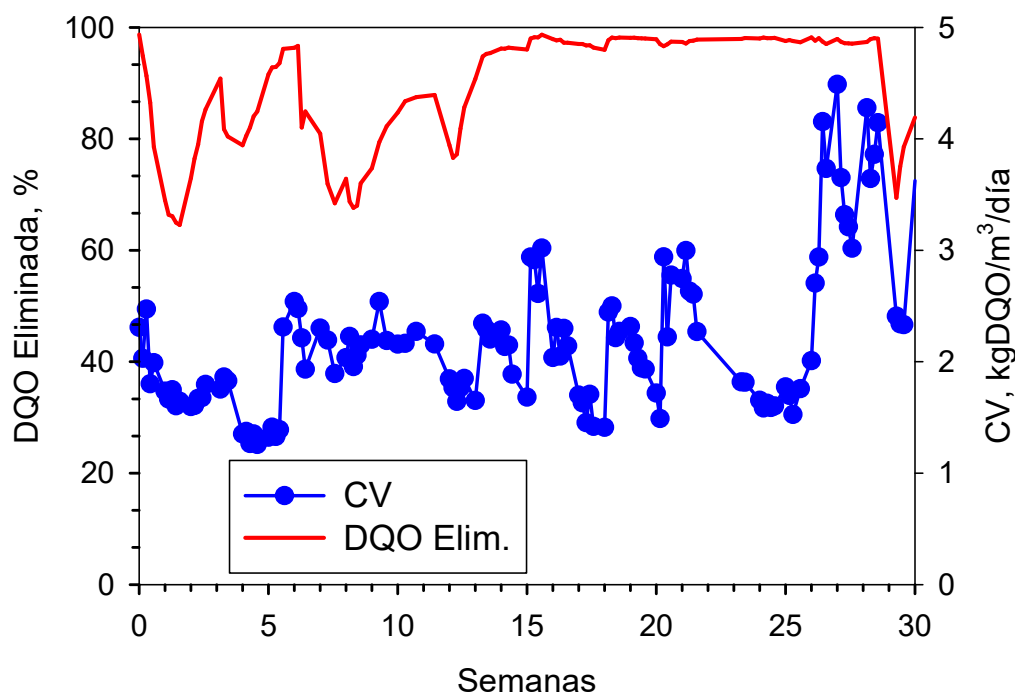


Figura 4.16. Evolución de la carga volumétrica al reactor y de la eliminación de DQO en el BRM de laboratorio en condiciones termófilas.

Una vez superada la fase de adaptación de la microbiota anaerobia a las condiciones termófilas, se procedió, al igual que en los experimentos anteriores, al aumento de la CV al reactor, con el fin de alcanzar el máximo de su capacidad de tratamiento. Sin embargo, debido a la mayor inestabilidad de los reactores termófilos, los cuales sufren mucho los cambios en las condiciones de operación, con cada aumento de la CV se producían fenómenos de estrés en el reactor, en forma de incrementos en la DQO en el permeado y disminución de la producción de biogás, principales parámetros para comprobar la estabilidad del reactor.

Trabajando en condiciones relativamente estables se consiguió alcanzar una carga orgánica al reactor máxima de 3 kgDQO/m³/h (Figura 4.16), al aumentar la CV a 4 kgDQO/m³/h el sistema se desestabilizó totalmente y fue necesario disminuir nuevamente la carga para recuperar la estabilidad, sin la posibilidad de volver a aumentarla.

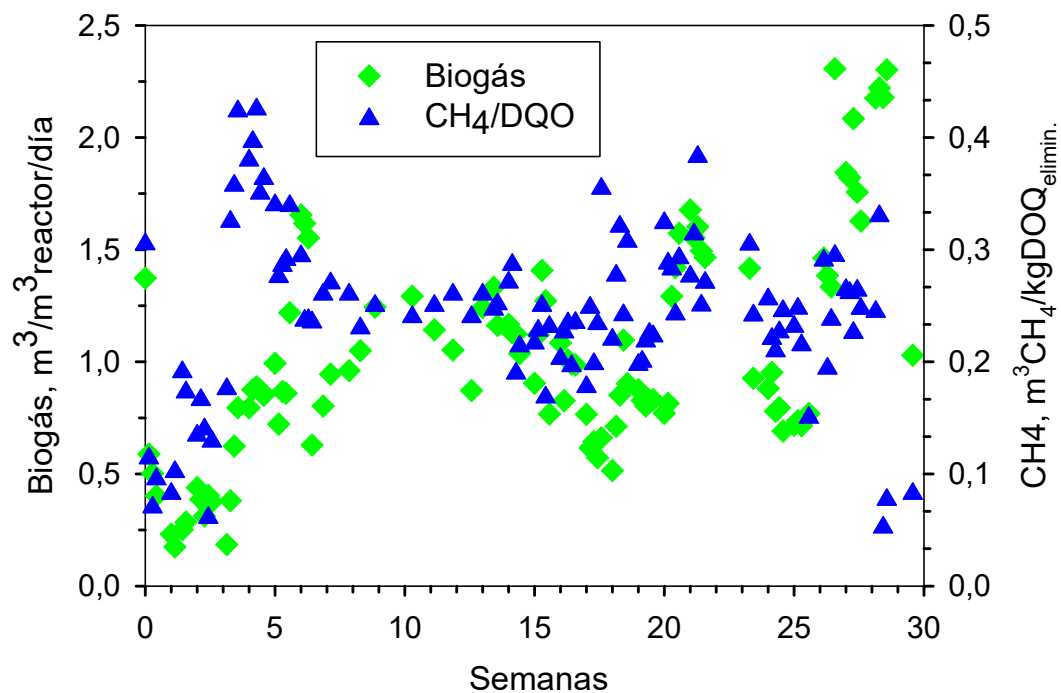


Figura 4.17. Producción de biogás, en función del volumen de reactor, y de metano, en función de la DQO eliminada, en el BRMC-An de laboratorio en condiciones termófilas.

La producción de biogás en el reactor tampoco consiguió mejores rendimientos (Figura 4.17) que los conseguidos en condiciones mesófilas. Trabajando en condiciones tanto mesófilas como termófilas con cargas orgánicas al reactor entre 2 y 3 kgDQO/m³/h se produjeron aproximadamente 1,5-2 m³ biogas/m³ reactor. Aunque la producción de biogás es similar que en condiciones mesófilas, la formación de metano disminuyó considerablemente teniendo una producción media por debajo de 0,3 m³ CH₄/kg DQO_{eliminado}, cuando en el reactor en condiciones mesófilas tratando aguas sintéticas la producción de metano fue próxima a los valores teóricos según la estequiometría de la reacción, 0,35 m³ CH₄/kg DQO_{eliminado}.

A la vista de estos resultados, en los que no se consiguen mejorar el rendimiento del reactor biológico comparado con el rendimiento del reactor en condiciones mesófilas, y debido a los mayores gastos producidos consecuencia de la energía necesaria para mantener la temperatura de trabajo, se descartaron las condiciones termófilas como óptimas para el tratamiento de este tipo de aguas residuales.

4.7. RENDIMIENTO DEL MÓDULO DE FILTRACIÓN

El rendimiento de las membranas en la filtración y la capacidad de resistencia al ensuciamiento, así como la capacidad de recuperación mediante lavado químico cuando se ha producido el ensuciamiento se estudió con diferentes membranas cerámicas, las cuales se diferenciaban por los materiales de construcción y el tamaño de poro (Tabla 4.1). Para la optimización del proceso también se estudiaron diferentes condiciones de operación, lo cual significa trabajar con diferentes caudales de filtración, secuencias filtración/contralavado y presiones en las membranas. El objetivo del estudio fue alcanzar un caudal de permeado en condiciones estables, de forma que se pudiera mantener de forma prolongada en el tiempo con un gasto de energía reducido (para lo cual es necesario mantener baja la PTM) y reduciendo al máximo el efecto del ensuciamiento en las membranas. Las membranas cerámicas y el proceso de filtración en el BRM suponen los mayores costes de este tratamiento, por lo que reducir el consumo energético y alargar el tiempo de vida de las membranas es fundamental para el éxito de estos sistemas.

4.7.1. Pruebas flux-step

Los análisis de las membranas comenzaron con pruebas de *flux-step*. Mediante esta prueba se comprueba la capacidad máxima de filtración de la membrana o conjunto de membranas, ya que se estudia el caudal máximo al que puede trabajar de forma estable. Esta prueba se realiza aumentando el caudal de permeado progresivamente desde caudales bajos, midiendo el comportamiento de la PTM en el sistema. Lo que se observa en esta prueba es como la PTM aumenta cada vez que se aumenta el caudal de permeado de forma lineal, hasta que se llega a un caudal en el que la PTM aumenta de forma exponencial. El caudal máximo de filtración de esa membrana se considerará, por tanto, el caudal antes de que la pérdida de presión en el sistema aumente exponencialmente.

Las pruebas *flux-step* se realizaron con los tres tipos de membranas estudiados para poder observar su diferente capacidad de filtración. También se probaron distintas velocidades de flujo cruzado, concretamente 2 m/s y 3 m/s, cuanto menor sea la VFC menor será el consumo energético en el sistema, aunque las condiciones de trabajo óptimas dependerán no solo del consumo energético sino de la capacidad de filtración y de la PTM en el sistema.

Según las pruebas *flux-step* de las tres membranas, se puede determinar que existe una gran diferencia en la capacidad de filtración trabajando con distintas velocidades de flujo cruzado (Figuras 4.18, 4.19 y 4.20). Con VFC de 2 m/s la capacidad máxima de filtración esperada estaba por debajo de 30 L/m²/h, mientras que con la misma PTM trabajando con VFC de 3 m/s se alcanzaron capacidades de filtración cercanas a 50 L/m²/h. Se consideró pues que las mejores condiciones para la filtración era operar a 3 m/s de VFC. Al comparar las tres membranas no se observaron grandes diferencias en cuanto a la capacidad máxima de filtración y la PTM de trabajo. Aunque en alguna membrana la prueba de *flux-step* mostró pérdidas de presión ligeramente mayores para los mismos caudales, estas diferencias pudieron deberse a las condiciones dentro del reactor, puesto que aunque se trabajara con el mismo lodo y con la concentración de SS en el lodo óptima para las membranas, en los BRM-An existen otros factores más difíciles de controlar como la edad del fango o su composición que pueden afectar a la filtración.

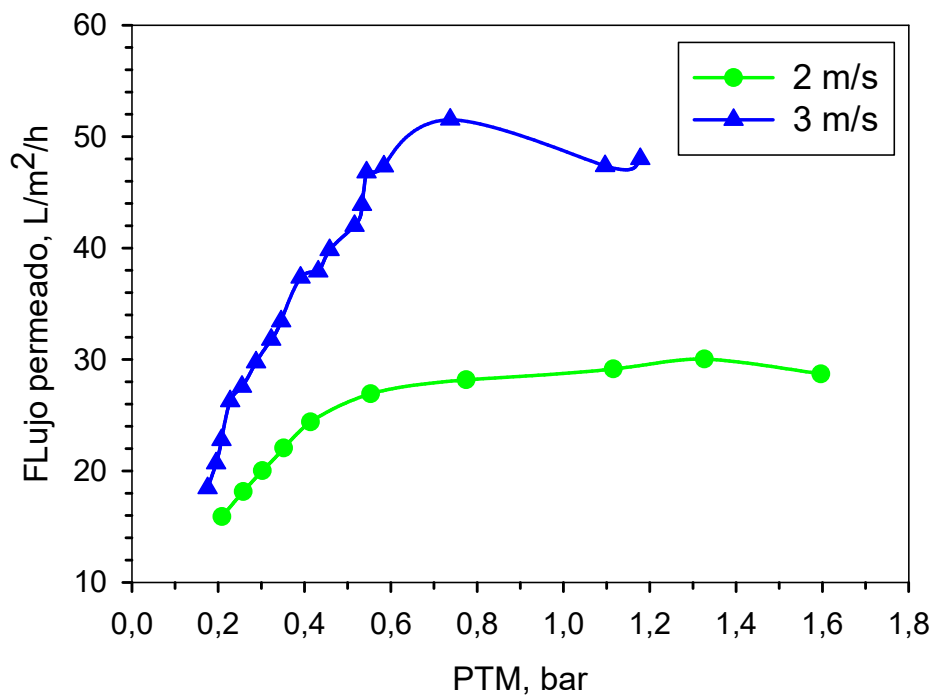


Figura 4.18. Prueba de *flux-step* con la membrana de Al₂O₃ de 0,1 µm a distintas velocidades de flujo cruzado.

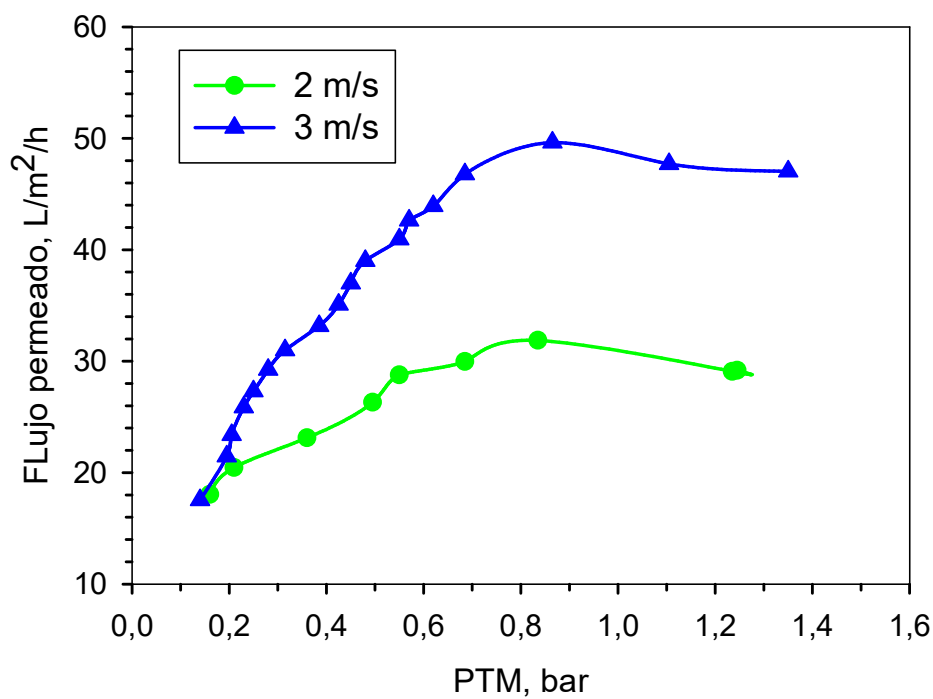


Figura 4.19. Prueba de *flux-step* con la membrana de ZrO₂ de 0,1 µm a distintas velocidades de flujo cruzado.

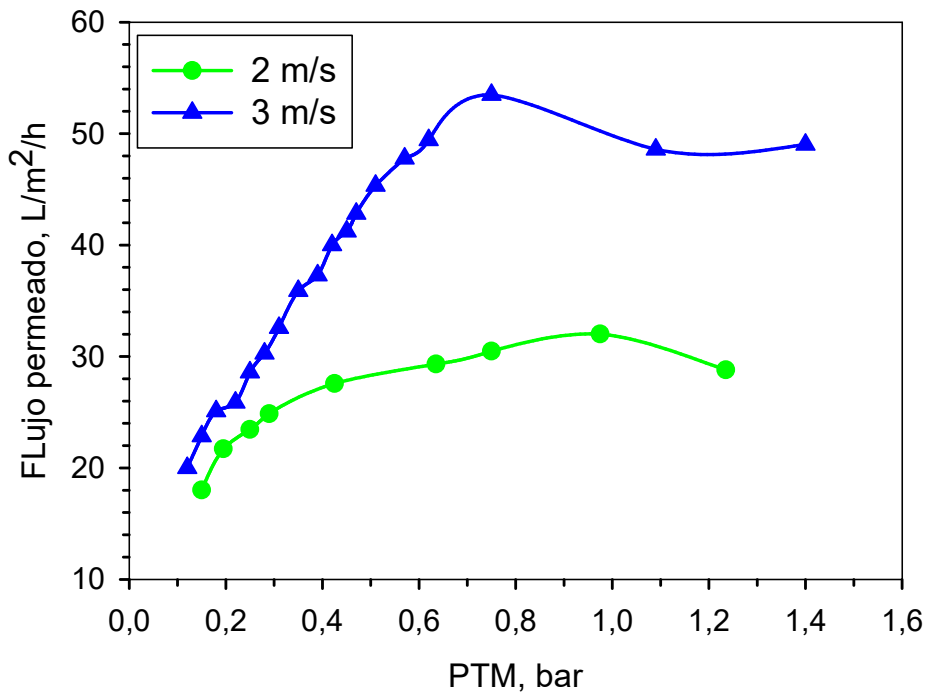


Figura 4.20. Prueba de *flux-step* con la membrana de ZrO_2 de 300 kDa a distintas velocidades de flujo cruzado.

De acuerdo con las pruebas de *flux-step* se decidió trabajar en el reactor con una VFC de 3 m/s, considerando la capacidad máxima de filtración de las membranas 50 L/m²/h. Como las tres membranas mostraron un comportamiento similar en estas pruebas, fue necesario realizar experimentos de larga duración para determinar si existían diferencias entre ellas relativas a su resistencia al ensuciamiento y a su durabilidad.

4.7.2. Rendimiento de las membranas

El rendimiento del módulo mono-membrana del BRM de laboratorio se inició desde el comienzo de la experimentación, aunque los valores se consideraron relevantes cuando la concentración de SS dentro del reactor se encontraba dentro de los valores establecidos como óptimos, esto es entre 15 y 20 g/L. En estas condiciones se realizaron pruebas de su

capacidad de filtración y de la resistencia de las membranas al ensuciamiento trabajando en diferentes condiciones.

Las pruebas iniciales comenzaron con una **membrana cerámica de Zr_2O de 0,1 μm** , mientras se alcanzaba la concentración de sólidos deseada en el reactor, se realizaron ensayos del correcto funcionamiento del sistema, para lo que la filtración se realizó con bajos caudales y, por tanto, baja PTM (Figura 4.21). Además, se comenzó trabajando sin implementar un sistema de contralavado periódico de las membranas, durante los primeros 50 días. Al trabajar sin contralavado se produjo un brusco aumento de la PTM aun trabajando con caudales relativamente bajos y con concentración de SS óptimos (Figura 4.22). Fue necesaria una limpieza química de las membranas para recuperar su rendimiento lo máximo posible. A partir de este punto quedó demostrada la importancia del contralavado para el rendimiento y durabilidad de las membranas, por lo que a partir de entonces se trabajó siempre con secuencias de filtración/contralavado.

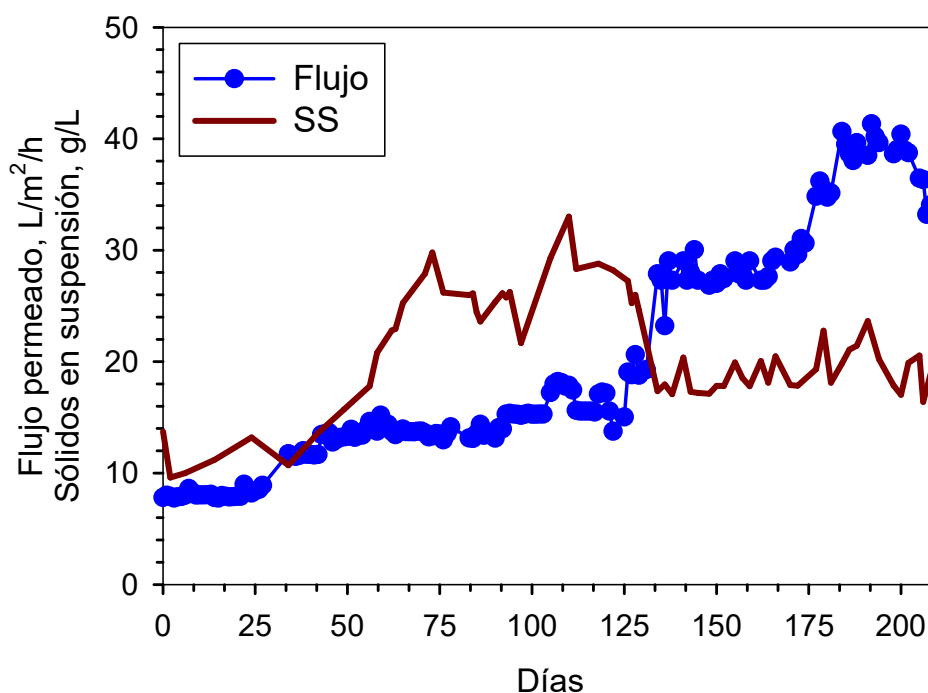


Figura 4.21. Concentración de sólidos en el reactor y caudal de filtración con la membrana ZrO_2 de 0,1 μm en el BRMC-An de laboratorio.

Después de la limpieza química se procedió a aumentar gradualmente el caudal de permeado, se probó a trabajar con concentraciones de SS superiores a los recomendados por el fabricante, se trabajó con concentraciones entre 20 y 30 g/L. Durante esta fase trabajando con caudales entre 10 y 20 L/m²/h la PTM en las membranas era muy inestable, siendo necesario aplicar otra limpieza química a mitad de la experimentación y aun así no se consiguió mejorar significativamente el rendimiento. Se decidió, por lo tanto, trabajar con la concentración de SS recomendada (15-20 g/L), ya que la alta concentración de sólidos afectó negativamente el rendimiento de las membranas (Figura 4.21).

Trabajando en las condiciones consideradas óptimas se consiguió aumentar el caudal de permeado hasta 40 L/m²/h, aunque este caudal no se pudo mantener durante un periodo largo de manera estable. Sin embargo, filtrando un caudal de 30 L/m²/h las membranas tuvieron un gran rendimiento sin mostrar síntomas de ensuciamiento, manteniendo la PTM estable en valores relativamente bajo, entre 0,25 y 0,35 bar (Figuras 4.21 y 4.22).

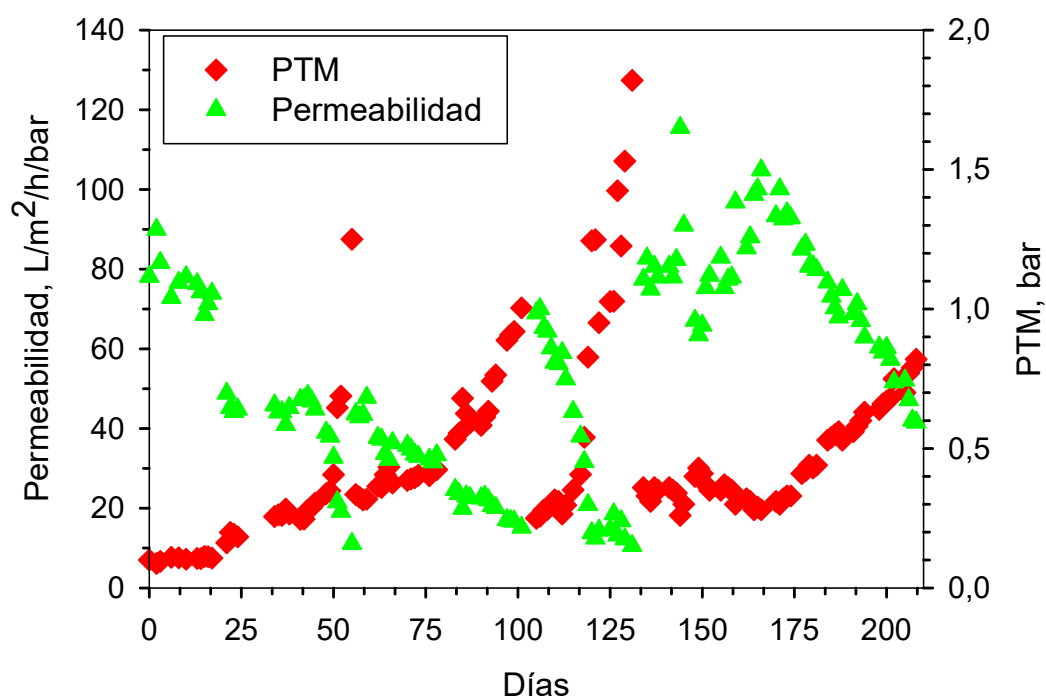


Figura 4.22. PTM y permeabilidad durante la filtración con la membrana ZrO₂ de 0,1 µm en el BRMC-An.

Las pruebas continuaron con las **membranas de Al_2O_3 de $0,1\ \mu\text{m}$** , para corroborar la información obtenida con las membranas de ZrO_2 de $0,1\ \mu\text{m}$ se comenzó trabajando con concentraciones de SS superiores a las consideradas óptimas para la filtración, entre 20 y 27 g/L. AL igual que con las membranas anteriores el proceso de filtración fue muy inestable con PTM en las membranas muy elevadas a bajos caudales de permeado (Figura 4.23).

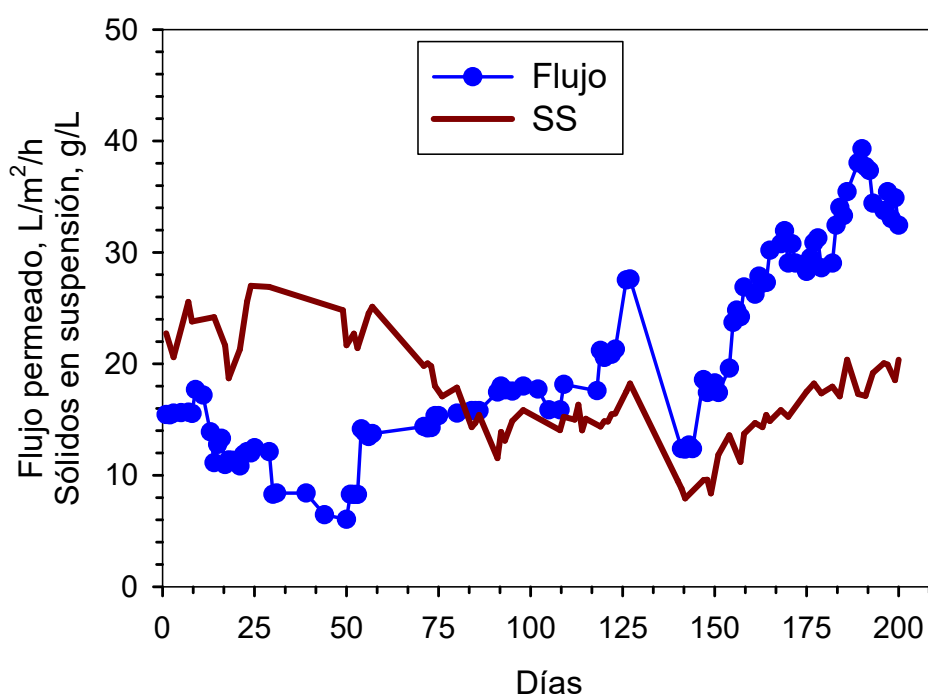


Figura 4.23. Caudal de filtración con la membrana cerámica de Al_2O_3 $0,1\ \mu\text{m}$, y concentración de sólidos en el biorreactor BRM de laboratorio.

Estableciendo las condiciones óptimas en el reactor, y después de una limpieza química, se fue aumentando progresivamente el caudal de permeado. Con caudales algo elevado, aproximadamente $25\ \text{L/m}^2/\text{h}$ el rendimiento fue elevado con bajas pérdidas de presión y, por tanto, con permeabilidades de membrana muy elevadas, por encima de $100\ \text{L/m}^2/\text{h}/\text{bar}$ (Figura 4.24). Con un caudal de filtración por encima de $30\ \text{L/m}^2/\text{h}$ también se mantuvieron altos niveles de permeabilidad, pero al aumentar el caudal al $40\ \text{L/m}^2/\text{h}$ la pérdida de presión aumentó de forma notable en las membranas.

Al igual que sucedió con las membranas de ZrO_2 de $0,1 \mu\text{m}$, las condiciones de filtración mejores se obtuvieron con caudales en torno a $30 \text{ L/m}^2/\text{h}$ con permeabilidades cercanas a los $100 \text{ L/m}^2/\text{h}/\text{bar}$, y al aumentar el caudal a $40 \text{ L/m}^2/\text{h}$ la filtración se desestabilizaba con un gran aumento de la PTM.

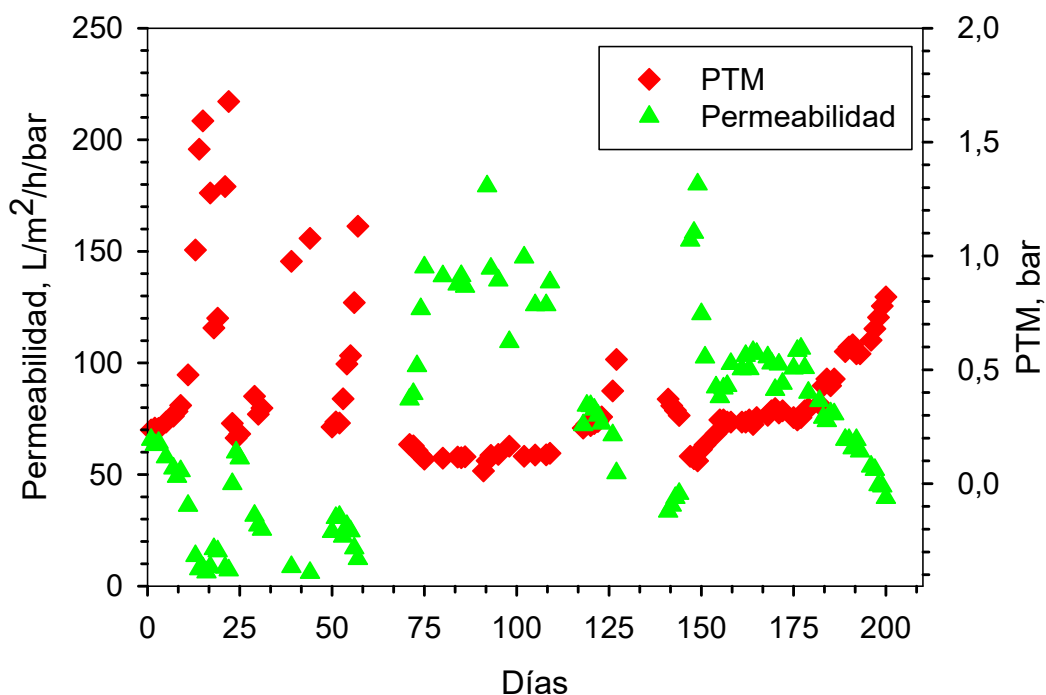


Figura 4.24. Rendimiento de la filtración con las membranas Al_2O_3 de $0,1 \mu\text{m}$ en el BRMC-An de laboratorio.

La última membrana probada en el sistema BRM fue la de **Zr_2O de 300 kDa**. Una vez comprobado con las anteriores membranas que las condiciones óptimas de concentración de SS son entre 15 y 20 g/L para este tipo de membranas, se comenzó directamente a trabajar en estas condiciones (Figura 4.25). Manteniendo las condiciones constantes se consiguió trabajar de forma estable entre 20 y $40 \text{ L/m}^2/\text{h}$, con altas permeabilidades y, por tanto, con PTM bajas (Figuras 4.25 y 4.26). Así filtrando con un caudal de $30 \text{ L/m}^2/\text{h}$ se conseguían permeabilidades de forma constante y estable por encima de $100 \text{ L/m}^2/\text{h}/\text{bar}$. Al aumentar el caudal hasta $40 \text{ L/m}^2/\text{h}$, se produjo un aumento de la PTM en el sistema, pero a diferencia de las otras membranas, la PTM únicamente aumento hasta un nuevo nivel estable y así se consiguió trabajar durante unas semanas, teniendo permeabilidades en torno a $80 \text{ L/m}^2/\text{h}/\text{bar}$.

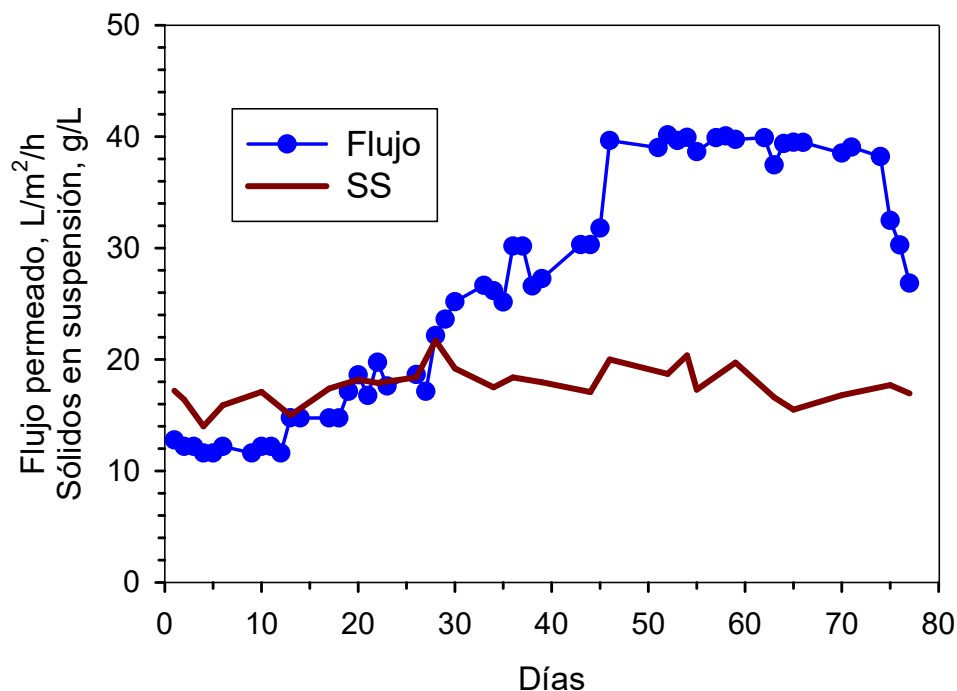


Figura 4.25. Caudal de permeado y concentración de sólidos en el reactor trabajando con membranas ZrO_2 de 300 kDa en el BRMC-An de laboratorio.

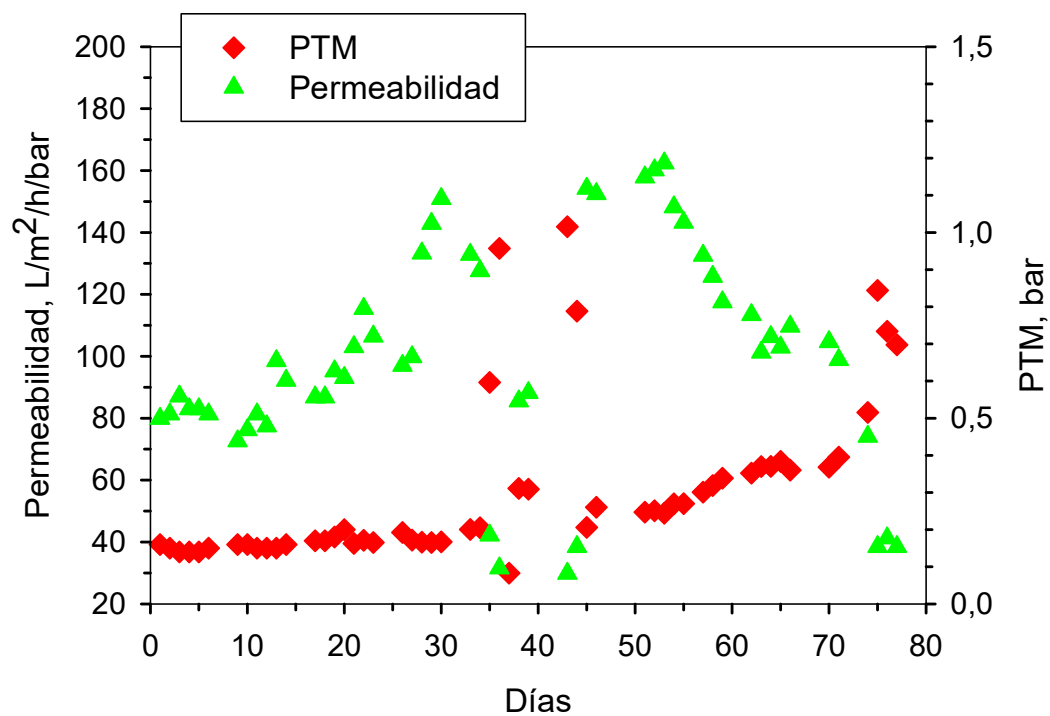


Figura 4.26. Permeabilidad y PTM durante la experimentación con membranas ZrO_2 de 300 kDa en el BRM laboratorio.

De las tres membranas probadas durante tiempos relativamente largos, se puede concluir en primer lugar la importancia del contralavado para frenar el ensuciamiento de las membranas y también la importancia de mantener la concentración de SS en el biorreactor dentro del intervalo óptimo. Así se consiguen mejores rendimientos de la membrana y mayor resistencia al ensuciamiento.

En cuanto al rendimiento de las membranas, en las tres se obtuvieron unos resultados muy similares trabajando hasta 30 L/m²/h, con bajas PTM y, por tanto, altas permeabilidades, en todos los casos por encima de 100 L/m²/h/bar. Sin embargo, la membrana de ZrO₂ de 300 kDa fue la que mejores rendimientos y más tiempo fue capaz de trabajar con caudales superiores, ya que en las membranas de ZrO₂ y Al₂O₃ de 0,1 μm a los pocos días de trabajar con el caudal en 40 L/m²/h se producían aumentos bruscos en la PTM y para recuperar el rendimiento de las membranas no bastaba con contralavados, sino era necesario realizar una limpieza química.

4.7.3. Autopsia de las membranas

El estudio de autopsia de las membranas se realizó con el objetivo de evaluar el estado de las mismas después de su operación en el BRMC-An. Para este estudio se han empleado técnicas de microscopia SEM y espectrometría EDS para analizar el estado de las membranas y la composición química elemental de los compuestos depositados en la membrana, así como la eficiencia de diferentes fases de lavado químico en la eliminación de sustancias responsables del ensuciamiento.

El estudio se realizó con las membranas más significativas:

1. Membrana 1, de Zr₂O de 0,1 μm, la primera membrana utilizada en la experimentación cuando no se había implementado todavía el contralavado de estas. A nivel macroscópico presentaba cierta coloración en la superficie.
2. Membrana 2, de Al₂O₃ de 0,1 μm, presentaba una capa de fango depositada sobre la superficie de la membrana.

3. Membrana 3, Zr_2O de 300 kDa, a nivel macroscópico estaba limpia en la superficie.

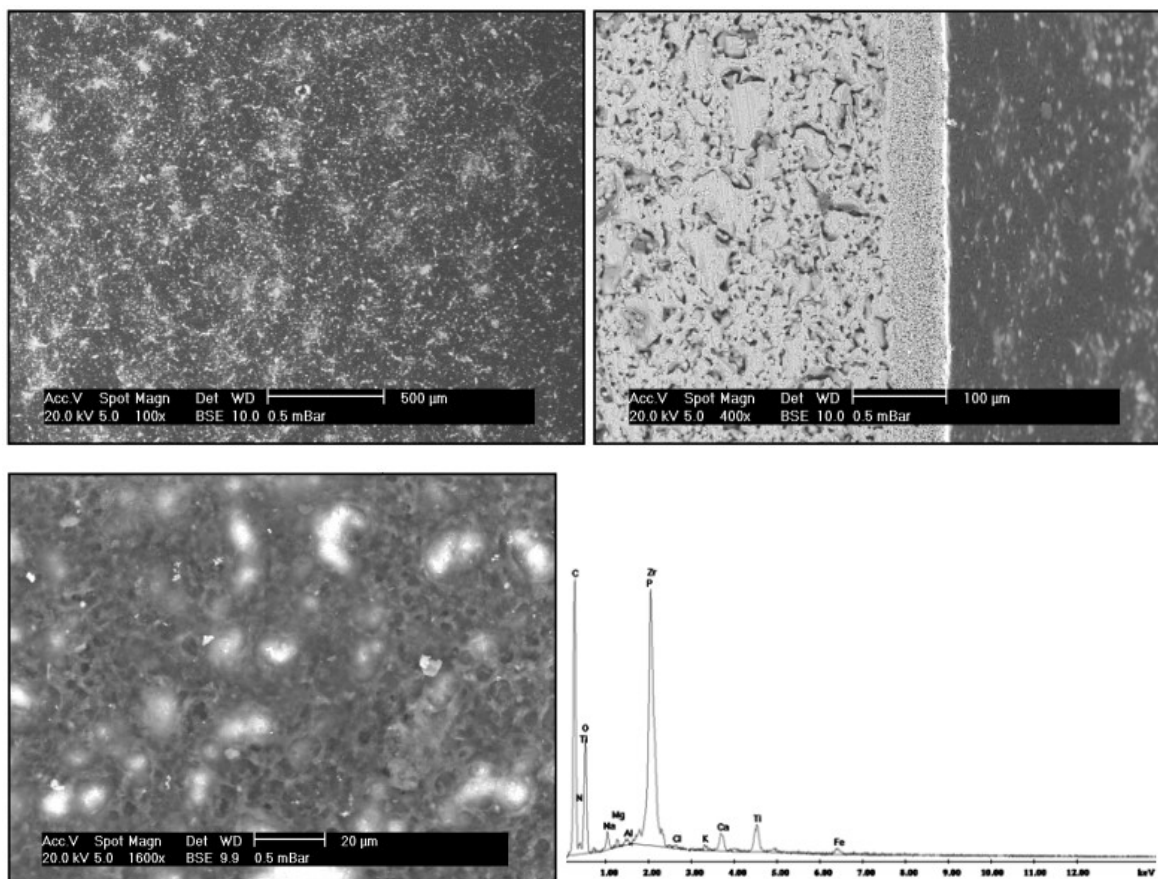


Imagen 4.1. Imagen microscópica del estado general de la membrana de Zr_2O de 0,1 μm y análisis SEM-EDS de composición elemental de la superficie de la membrana.

En la imagen microscópica de la membrana 1 se observan restos de suciedad sobre la superficie, en contraste gris oscuro (Imagen 4.1), mientras que en el análisis SEM-EDS de composición elemental se observa un pico importante de carbono, asociado a materia orgánica, además de los componentes elementales de la membrana (titanio, zirconio y oxígeno). En este caso, se muestra como el ensuciamiento está provocado, casi en exclusiva, por la deposición de materia orgánica en los poros de la membrana.

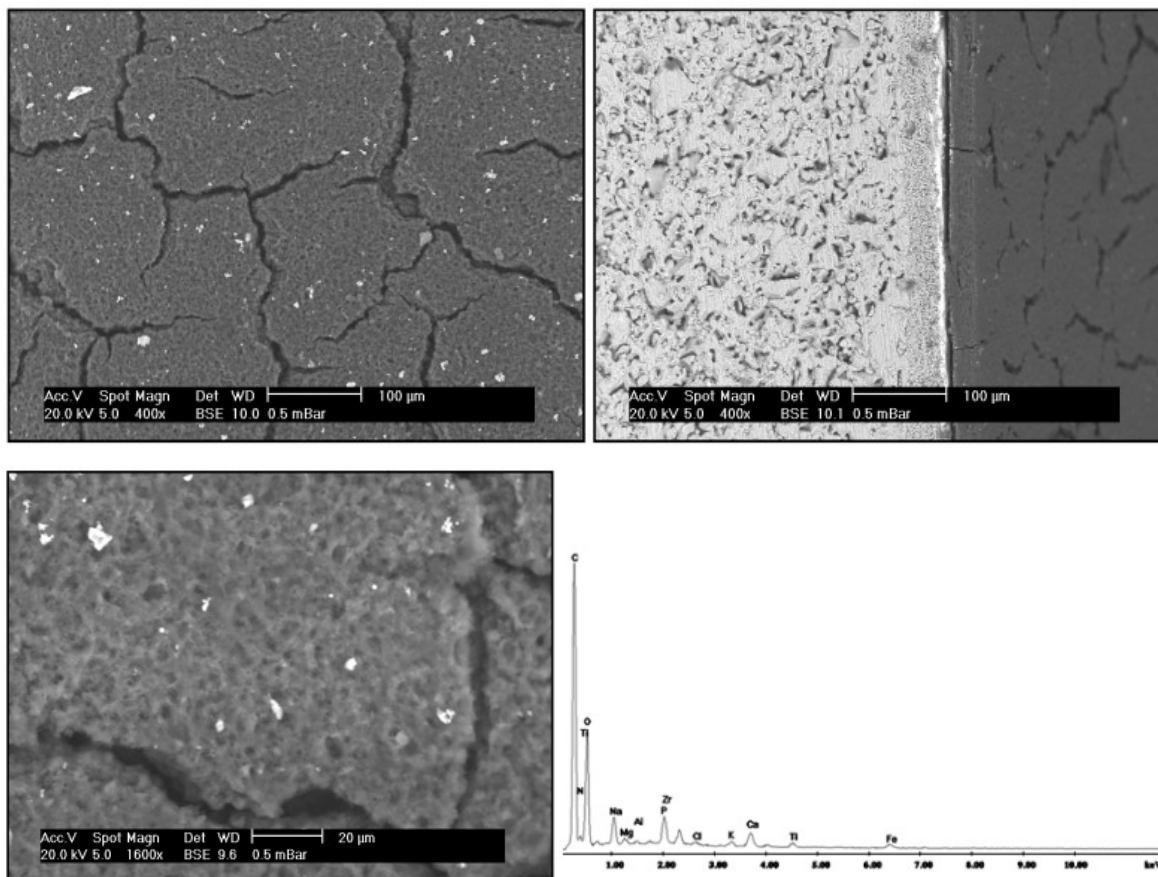


Imagen 4.2. Imagen microscópica del estado general de la membrana de Al_2O_3 de 0,1 μm y análisis SEM-EDS de composición elemental de la superficie de la membrana.

En el estudio de la membrana 2 se observa a nivel microscópico una capa de material depositado (fango seco) de espesor considerable. Se puede deducir que no se sometió la membrana a ningún tipo de limpieza o enjuague antes de retirarla. En el análisis elemental, el pico principal es carbono, con lo que prácticamente todo lo que se detecta es materia orgánica.

En el estudio de la membrana 3 (Imagen 4.3) se observa a nivel microscópico la superficie de la membrana muy limpia, sin restos de material depositado; mientras que el estudio elemental de la membrana detecta únicamente los compuestos propios de la membrana.

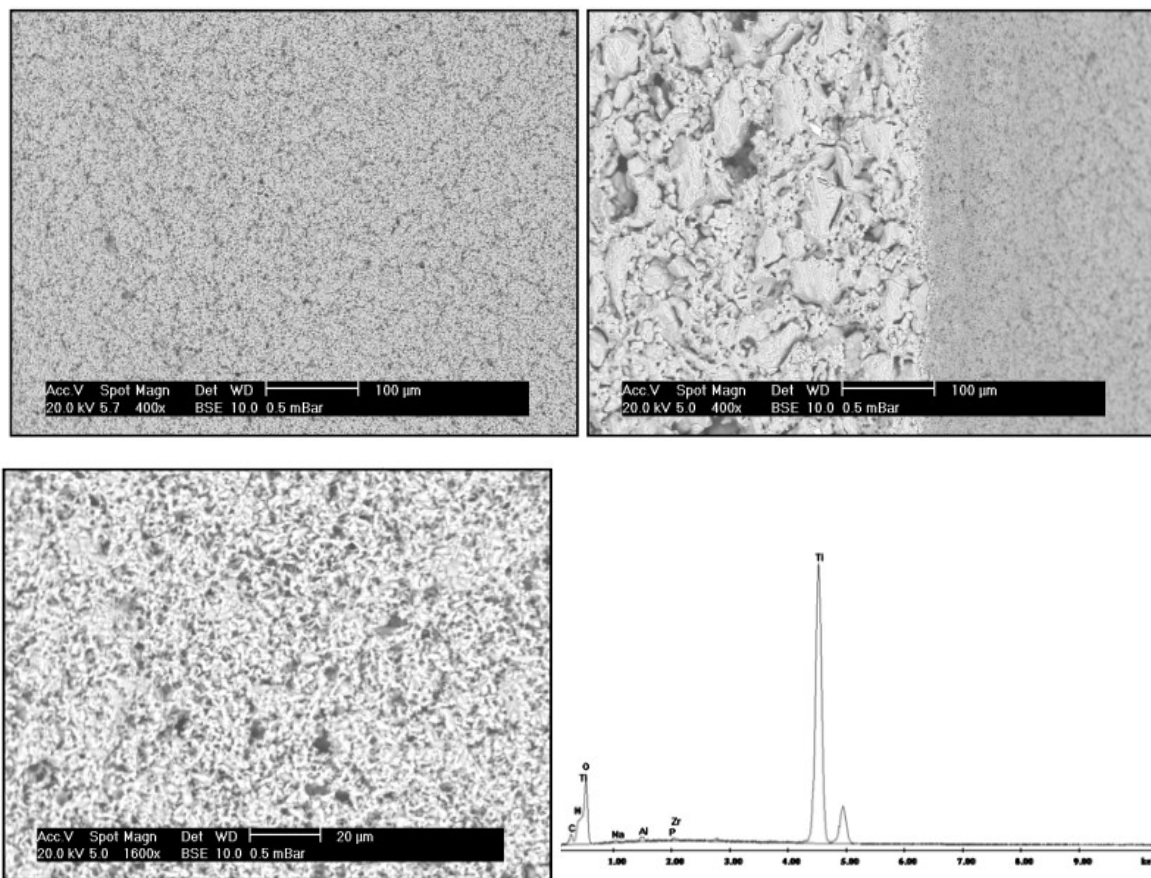


Imagen 4.3. Imagen microscópica del estado general de la membrana de Zr_2O_3 de 300 kDa y análisis SEM-EDS de composición elemental de la superficie de la membrana.

Tras el análisis de las membranas, estas se sometieron a diferentes etapas de limpieza química, con el fin de evaluar la eficacia de cada uno de los lavados en la eliminación de material depositado. De las membranas analizadas se prepararon 2 muestras, que se sometieron a lavado alcalino y lavado ácido, respectivamente. En la Tabla 4.6 se especifican las condiciones de cada lavado, los reactivos químicos empleados son compuestos comerciales recomendados por la empresa suministradora de las membranas (Likuid Nanotek).

Tabla 4.6. Condiciones de lavado químico de las membranas en las pruebas de limpieza para la autopsia.

Paso	Agua base	Reactivos	C (% V/V)	Temp, °C	T, min
Lavado alcalino	Agua de red	DIVS 120	1	40	30
		Hipoclorito	120		
Lavado ácido	Agua de red	DIVOS 35	1	40	30

Debido a que en las membranas el ensuciamiento estaba producido principalmente por materia orgánica, se puede observar en los resultados de la limpieza química como el lavado alcalino es el que aporta mejores resultados (Imágenes 4.4 y 4.5).

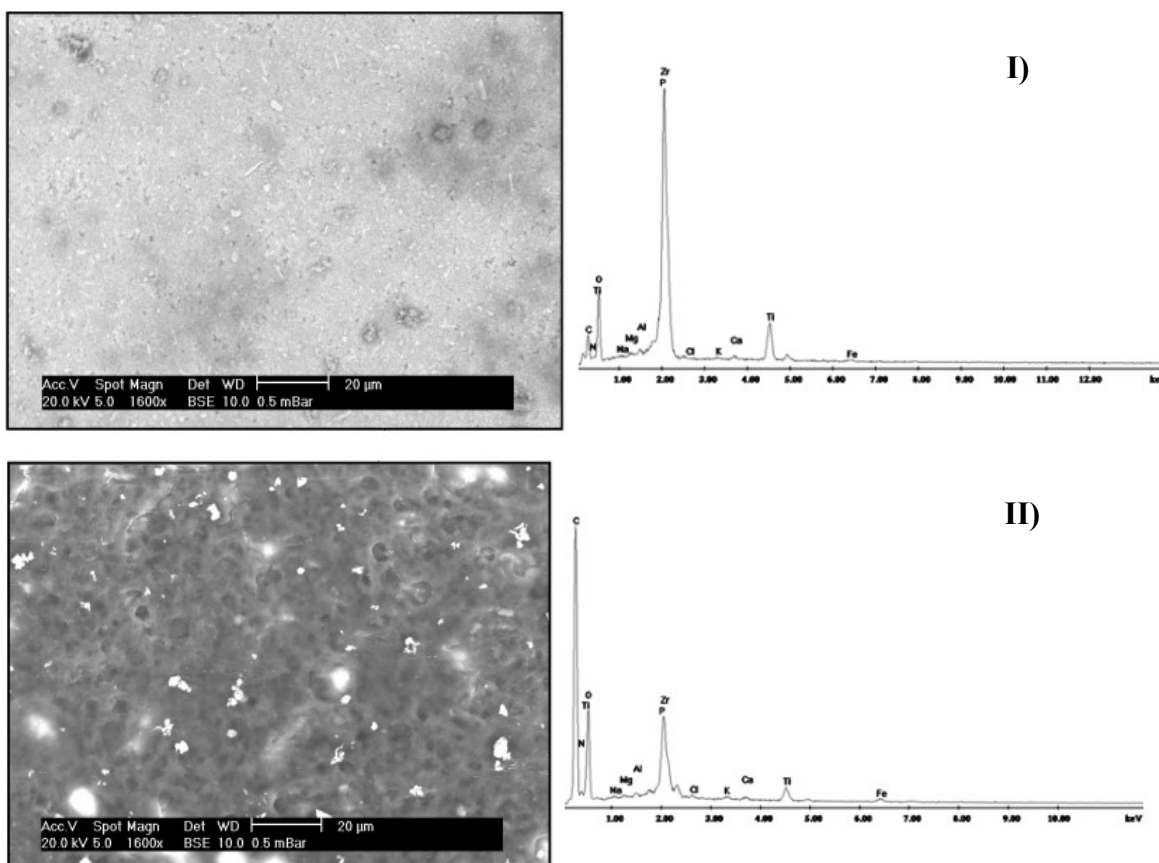


Imagen 4.4. Análisis SEM-EDS de composición elemental de la superficie de la membrana de Zr₂O de 0,1 µm: I) tras lavado alcalino; II) tras lavado ácido.

Tras el lavado alcalino superficial, la membrana de Zr_2O_3 de $0,1\ \mu m$ aparece bastante limpia y el análisis químico elemental muestra que los únicos elementos importantes son los correspondientes a la composición de la propia membrana (Imagen 4.4). El lavado ácido es totalmente inefectivo, ya que la superficie de la membrana sigue cubierta de una capa de material (contraste oscuro) cuyo elemento principal es el carbono (materia orgánica).

En la membrana de Al_2O_3 de $0,1\ \mu m$ dada la densa capa del material seco depositado, las limpiezas químicas no consiguen eliminar completamente el ensuciamiento (Imagen 4.5). En cualquier caso, tras el lavado alcalino se observa que el contenido de carbono disminuye considerablemente, mientras que el lavado ácido es completamente ineficiente.

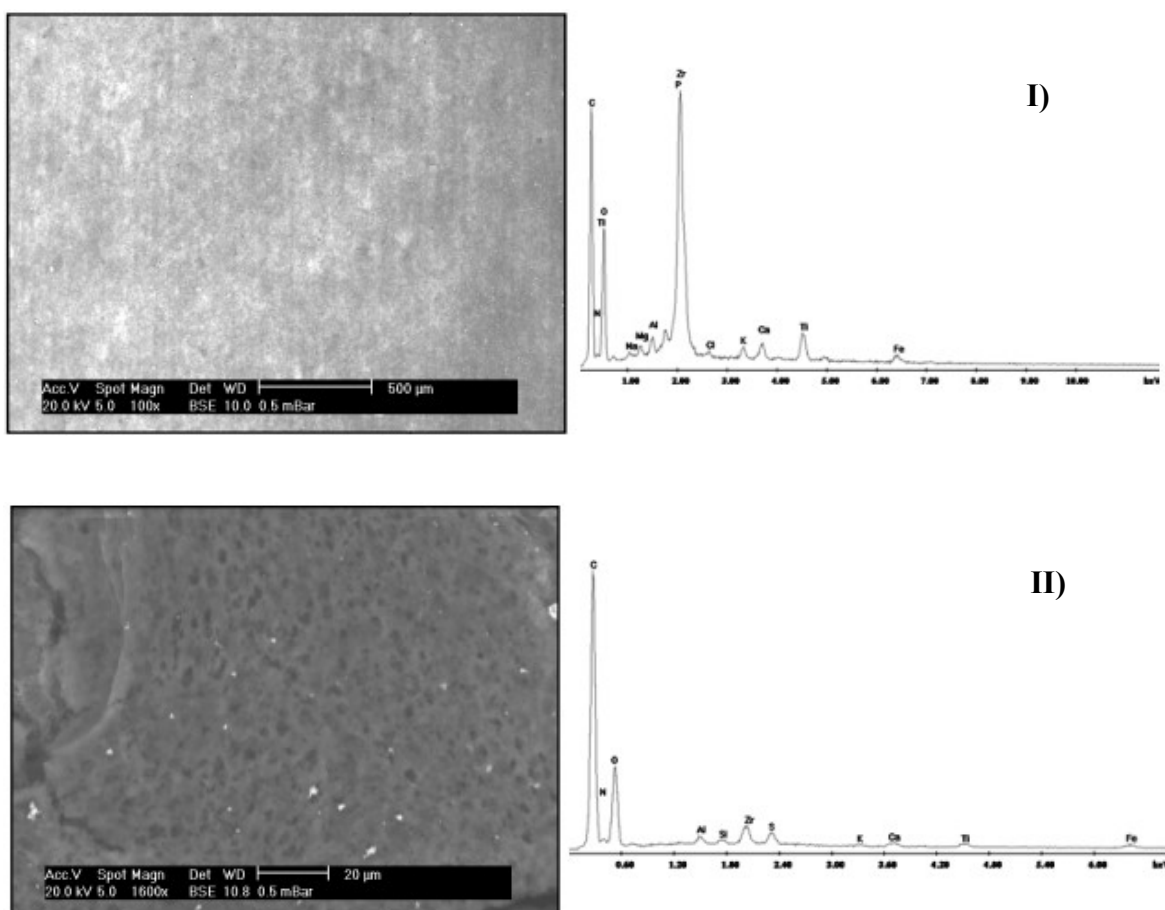


Imagen 4.5. Análisis SEM-EDS de composición elemental de la superficie de la membrana de Al_2O_3 de $0,1\ \mu m$: I) tras lavado alcalino; II) tras lavado ácido.

Del estudio de la autopsia de las membranas se ha concluido que el ensuciamiento que se produce en las membranas es mayoritariamente de origen orgánico, no detectándose elementos inorgánicos en concentraciones significativas. Por lo tanto, se concluye que las limpiezas químicas a aplicar en la planta piloto semi-industrial deben basarse en lavados alcalinos, para eliminar la materia orgánica acumulada sobre la superficie de la membrana, además si se realiza el lavado a mayor temperatura la eficacia del mismo será mayor.

5. PLANTA PRE-INDUSTRIAL

Después del estudio del equipo BRMC-An se hizo el escalado a un equipo semi-industrial, este equipo, por su configuración, es el paso intermedio entre el estudio de laboratorio y la definitiva aplicación en una planta industrial. Este equipo tiene un diseño similar al que tendría a escala industrial. En este estudio se tratarán de corroborar los resultados obtenidos en el equipo BRM de laboratorio, tanto la capacidad de tratamiento del reactor anaerobio como el rendimiento de la filtración, así como observar los cambios de comportamiento que se producen al trabajar en otra escala. Además, se realizará un estudio económico basado en los costes de operación estimados a partir de este diseño semi-industrial, ya que la viabilidad final del tratamiento y del equipo dependerá en gran parte de su viabilidad económica.

5.1. EQUIPO

El equipo pre-industrial BRMC-An instalado en la fábrica de procesamiento de snacks de maíz está formado por dos módulos: un módulo donde tiene lugar el tratamiento biológico, este está acoplado a un módulo donde se filtra el lodo para la producción del permeado (Figura 5.1 y 5.2).

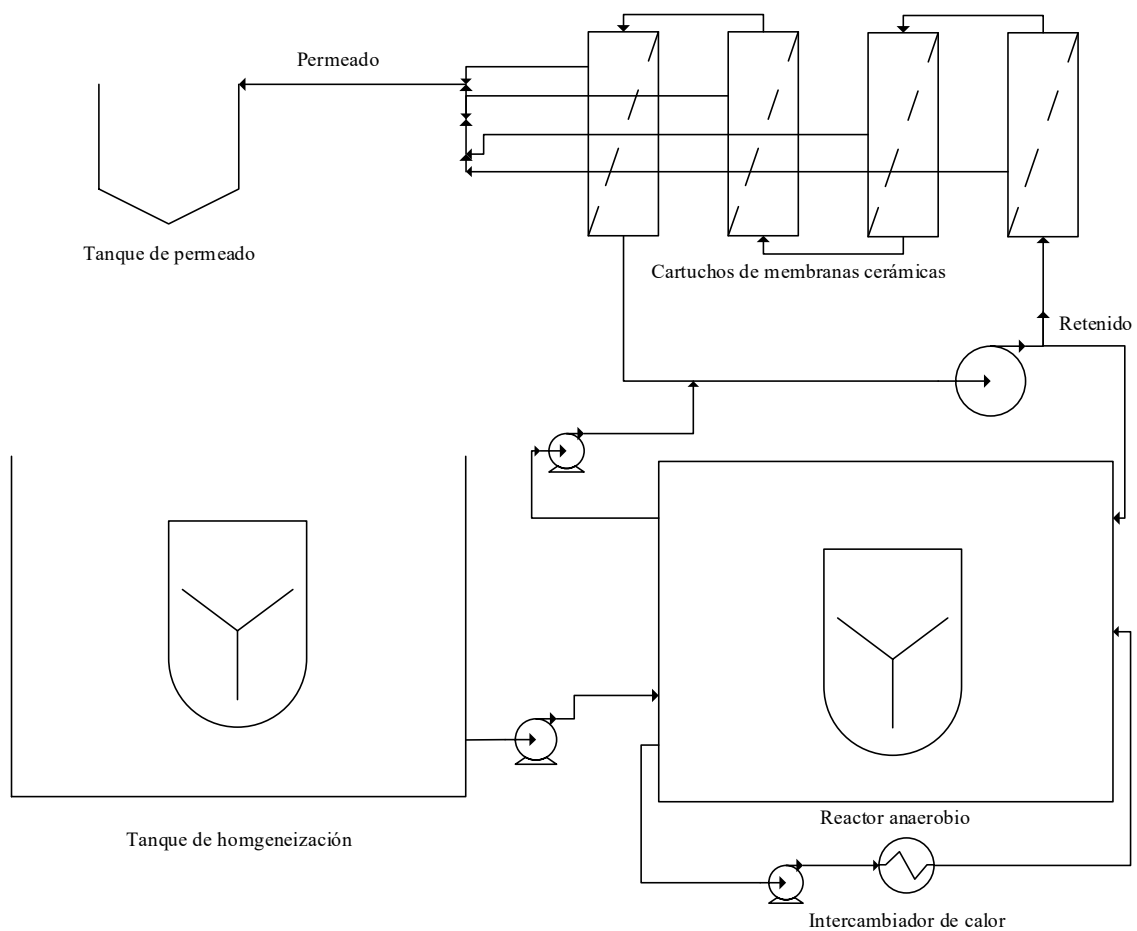


Figura 5.1. Esquema del BRMC-An, pre-industrial en el que se muestran las partes principales del equipo.

El módulo de tratamiento biológico está a su vez formado por 2 tanques. El tanque de alimentación, es un tanque homogenizado, donde se acumula el sustrato (agua residual

procedente del procesado de maíz), tiene una capacidad total de $2,0 \text{ m}^3$; en la parte superior tiene una cesta con una malla de 1 mm de tamaño de poro para la eliminación de los sólidos gruesos que, por su tamaño, podrían bloquear los canales de las membranas. El sustrato se alimenta al biorreactor mediante una bomba centrífuga. El biorreactor es un tanque homogenizado cerrado y con una capa de aislamiento térmico, con capacidad total de $2,4 \text{ m}^3$, de los cuales $2,1 \text{ m}^3$ es el espacio ocupado por el fango anaerobio y $0,3 \text{ m}^3$ en la parte superior como espacio para el biogás producido. El biorreactor tiene una recirculación con una bomba centrífuga (Model COF-CEF, Lowara, Italia) que impulsa el fango a través de esta. En la recirculación se colocan las distintas sondas para controlar los parámetros del interior del reactor y el sistema de intercambio de calor para mantener la temperatura del fango en las condiciones deseadas.



Figura 5.2. Foto del BRMC-An pre-industrial utilizado en la planta de producción de snacks.

La temperatura en el reactor biológico se controla mediante un sistema de acondicionamiento, con capacidad tanto para calentar como para enfriar (HAEevo 051, MTA, Italia) que utiliza el refrigerante R407C; el refrigerante trasfiere calor al fango a través de un intercambiador de placas colocado en la recirculación. La temperatura se controla desde el cuadro de control donde se determina la temperatura de trabajo y este conecta y desconecta el sistema de acondicionamiento cuando es necesario.

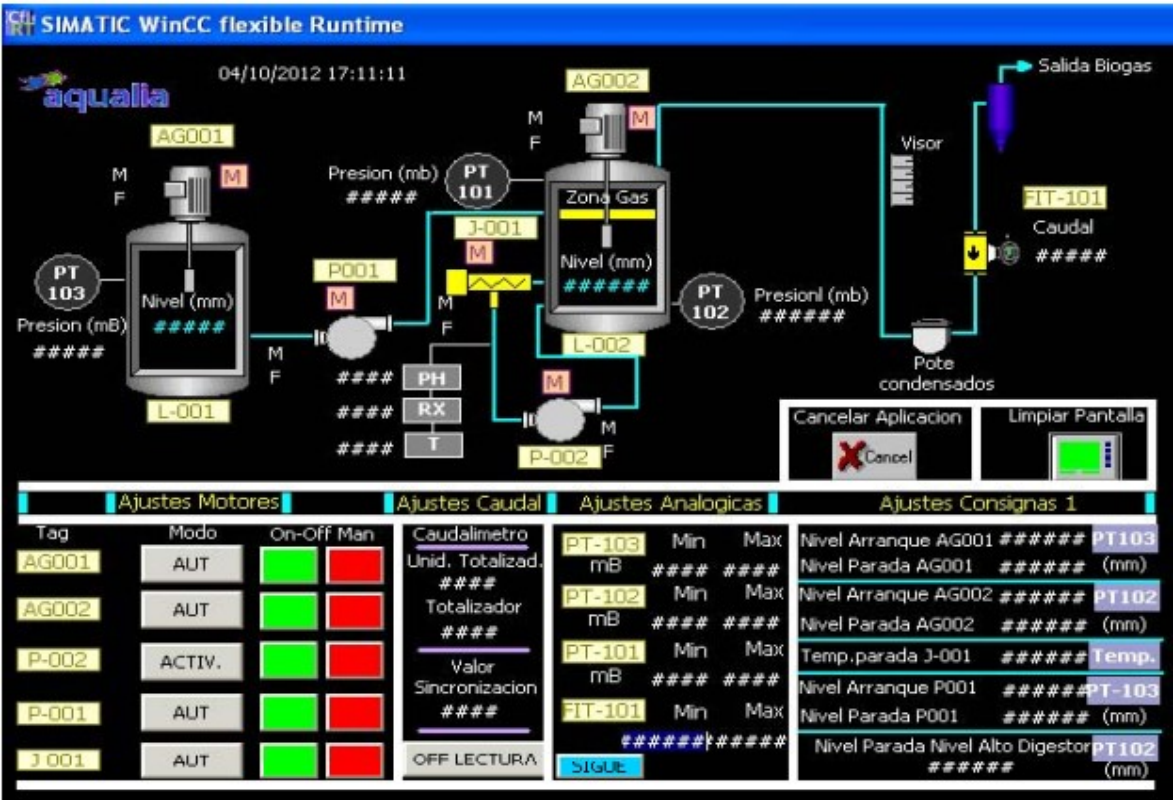


Figura 5.3. Pantalla del cuadro de control del módulo de digestión para el control de la operación y de su funcionamiento.

Las condiciones dentro del reactor se controlan desde el cuadro de control (Figura 5.3) donde se reciben las señales de todos los sensores colocados en el módulo de digestión, y desde el que se controlan las condiciones de operación. Desde el sistema del cuadro de control también se controlan los agitadores de los 2 tanques del módulo, la bomba de recirculación, el caudal de alimentación a través de la bomba de alimentación, los niveles de los tanques, las condiciones de pH, redox y temperatura del reactor y la

producción de biogás en el sistema. Así como los niveles de parada y arranque del sistema según el nivel de los tanques o la temperatura en el reactor. El sistema tiene, además, la capacidad de almacenar los datos para poder recogerlos y analizarlos. En la recirculación del biorreactor se ubicaban los electrodos de pH (modelo pH 52 12, Crison Instrument, España), conductividad (GLP-31/32, Crison, España), Redox (Electrodo de Ag 52 60, Crison, España) y el sensor de temperatura (modelo C.A.T Pt 1000, Crison Instrument, España) para el control de los principales parámetros del biorreactor. Los niveles de los tanques de alimentación y de digestión se controlaron mediante sensores de presión (IFM electronic, modelo PA90xx, Alemania). En la parte superior del biorreactor también se ubicó un sensor de presión para controlar que no se produjeran sobrepresiones en el reactor.

El biogás producido en el reactor se midió con un caudalímetro de gases (ST98L IN-line FlexMASSter®, Fluid Components International LLC, EE.UU) calibrado para las condiciones de operación del sistema. Este caudalímetro también enviaba la información al cuadro de control, donde se almacenaban los datos. Los principales componentes del biogás (CH_4 , CO_2 and H_2S) se midieron con un analizador de gases (Combigass® GA-m, Binder, Germany) conectado directamente a la salida de gases del biorreactor. Este analizador funcionaba de forma manual, por lo que las medidas se realizaban entre 2 o 4 veces al día, dependiendo del caudal de producción de biogás y de la estabilidad en el biorreactor.

El módulo de filtración está equipado con 4 cartuchos en paralelo y cada módulo contiene 7 membranas cerámicas (Likuid Nanotech, España), en la Tabla 5.1 se muestran sus características. El módulo de filtración se alimenta de lodo del biorreactor con una bomba centrífuga (FL 20 CI - 0,37, Bombas Ideal, España), el fango se alimenta a una primera recirculación que trabaja a baja presión. A la entrada de la recirculación hay un prefiltro de seguridad con luz de malla de 1 mm para evitar la entrada accidental de sólidos de elevado tamaño al interior de las membranas. A partir de este primer circuito se alimenta la recirculación donde se encuentran los módulos de membranas mediante una bomba centrífuga variable (NLX 10/4, Bombas Ideal, España), este segundo circuito se encuentra presurizado para trabajar a VFC elevado y a su vez para genera el régimen turbulento necesario para minimizar el ensuciamiento en las membranas. De las membranas sale el permeado que se envía a un tanque de permeado con desborde, y el

rechazo que se devuelve al reactor. El diseño del módulo de filtración con 2 circuitos permite ahorrar energía, respecto a los diseños tradicionales, ya que solo hay que presurizar la recirculación donde se encuentran las membranas y no todo el módulo de filtración.

Asimismo, el módulo de filtración tiene un sistema de contralavado, utilizando el permeado acumulado en el tanque de permeado. El permeado se impulsa con una bomba peristáltica (Boyser, modelo AMP-22, Barcelona, España) a través de las membranas, desde el exterior al interior, en dirección contraria a la filtración, para la eliminación de la torta formada en la cara interna de la membrana.

Tabla 5.1. Características de los cartuchos de membranas cerámicas utilizadas en el BRMC-An pre-industrial.

Tipo de membrana	Multitubular
Tipo de membrana cerámica	ZrO ₂
Nº de canales de membrana	19
Diámetro del canal	3,5 mm
Paso de poro	500 KDa
Superficie de filtración/ membrana	0,247 m ²
Nº membranas/ cartucho	7
Superficie filtrante/ cartucho	1,72m ²
Nº cartuchos	4
Superficie filtrante total	6.92 m ²
Presión del sistema	0 – 5 bar
Total potencia instalada	6,5 kW

Las condiciones en el módulo de filtración se controlan también a través de un cuadro de control que, se a su vez, está conectado al cuadro de control del módulo de digestión. Mediante el cuadro de control se controlan las presiones en cada uno de los cartuchos del sistema, mediante una serie de sensores de presión (Efector LR3000, IFM Electronic, Alemania) situados en la entrada del fango, la salida del permeado y la salida

del rechazo. El caudal del permeado se regula de forma manual con las válvulas de regulación dispuestas en cada una de las líneas de permeado y su caudal se controlaba con los correspondientes manómetros (Tecfluid, modelo PTM, España).

5.2. CONDICIONES DE OPERACIÓN

En este BRM semi-industrial se trabajó con el caudal de alimentación y el de permeado independientes. Esto quiere decir que el caudal de alimentación no estaba afectado por el caudal de permeado, ya que la capacidad de filtración del módulo de membranas era mucho mayor que el caudal de alimento necesario en el reactor. Se trabajó alimentando al reactor por cargas. La bomba de alimentación se configuraba desde el cuadro de control para alimentar cada cierto tiempo durante el tiempo establecido, en función de la DQO del sustrato y de la CV con la que se deseaba trabajar se configuraba el caudal de alimentación.

Por otro lado, el sistema de filtración producía el permeado de forma continua en secuencias de filtración/relajación o contralavado. La salida del permeado se regulaba según los niveles de operación del digestor anaerobio, si el biorreactor estaba lleno el permeado se enviaba al tanque de permeado y si no está lleno se devolvía al biorreactor. Así se evita vaciar el reactor y se podía trabajar con caudales de permeado muy elevados para estudiar la capacidad de filtración de las membranas. El contralavado de las membranas se realizaba cada 30 minutos durante 20 segundos, se efectuaba de forma secuencial en un cartucho mientras los otros 3 siguen filtrando, para ello se cerraban las líneas de permeado con las electroválvulas correspondientes (Genebre, EV 4519, Barcelona, España) y se abrían las correspondientes electroválvulas en las líneas de contralavado, para con la bomba peristáltica bombear permeado desde el tanque de permeado a las membranas en sentido contrario de la filtración.

En el módulo de filtración también se podía modificar la velocidad de flujo cruzado en las membranas variando la intensidad de la bomba centrífuga del segundo circuito (NLX 10/4, Bombas Ideal, España) desde el cuadro de control; el flujo de fango en este circuito se controlaba con el medidor de caudal (Tecfluid, SM250, España).

5.2.1. Limpieza de las membranas

Con el fin de alargar la vida de las membranas, además de incluir contralavados regulares en el protocolo de operación para frenar la formación de la torta y el ensuciamiento, en alguna ocasión también fue necesario aplicar un lavado químico a las membranas, debido a que el ensuciamiento no se podía eliminar únicamente mediante el contralavado.

Para la limpieza química de las membranas se emplearon compuestos alcalinos y ácidos, para eliminar los residuos tanto orgánicos como inorgánicos acumulados sobre la membrana o en sus poros. Como compuestos alcalinos para la limpieza se utilizaron hipoclorito sódico (NaClO) y un agente alcalino comercial DIVOS 120 (Diversey, EE.UU.) y como agente ácido el compuesto comercial DIVOS 35 (Diversey, EE.UU.). Tanto el protocolo de limpieza como los compuestos comerciales se emplearon de acuerdo a las recomendaciones de la empresa fabricante de las membranas y a los resultados previos. En la Tabla 5.2 se muestra el protocolo de limpieza empleado. Antes de iniciar la limpieza y después de cada enjuague el líquido del módulo de filtración debe drenarse completamente.

Tabla 5.2. Protocolo de limpieza del módulo de membranas cerámica en el equipo BRMC-An semi-industrial.

Paso	Agua base	Reactivos	C (% V/V)	Temp, °C	T, min	Permeado	PTM, bar
Enjuague 1	Agua de red	Agua	-	Ambiente	10	Cerrado	0
Prelavado alcalino	Agua de red	DIVOS 120	1	Ambiente	20	Cerrado	0
Lavado alcalino	Agua de red	DIVS 120	1	30	30	Abierto	0,5 PON
		Hipoclotito	120				
Enjuague 2	Agua de red	Agua	-	Ambiente	10	Cerrado	0
Lavado ácido	Agua de red	DIVOS 35	0,8	50	20	Abierto	0,5 PON
Enjuague 3	Agua de red	Agua	-	Ambiente	10	Abierto	0,5 PON

5.3. RENDIMIENTO DEL DIGESTOR ANAEROBIO

En el equipo BRMC-An semi-industrial se aplican los conocimientos obtenidos en los estudios de laboratorio en el tratamiento de las aguas residuales de la industria alimentaria. Este estudio se realizó en la misma planta de origen de las aguas residuales, con el objetivo de alcanzar un alto rendimiento en el tratamiento anaerobio de estas y en el sistema de membranas una alta capacidad de filtración. En el digestor se trató de alcanzar una CV similar a la que se consiguió en el reactor de laboratorio con un rendimiento similar, mientras que en el sistema de membranas debido al mejor diseño en el equipo semi-industrial, se esperan unos mejores resultados en cuanto a rendimiento y durabilidad de las membranas.

5.3.1. Puesta en marcha y fallos técnicos

Como en los casos anteriores, se considera que la puesta en marcha es la etapa más delicada del proceso. En esta etapa, el fango que proviene de una depuradora municipal debe adaptarse al nuevo sustrato para poder alcanzar una capacidad de tratamiento en el reactor elevada.

Al igual que con el BRM de laboratorio la puesta en marcha fue uno de los pasos más importantes y delicados del proceso, ya que puede condicionar el futuro buen funcionamiento del sistema. Por lo que el arranque se debe hacer con cargas al reactor bajas y controlando que todos los parámetros fundamentales (pH, alcalinidad, AGVs, DQO) se mantengan dentro de los valores considerados estables y óptimos para permitir el desarrollo de una comunidad bacteriana adecuada.

La puesta en marcha del BRMC-An semi-industrial comenzó de manera controlada, manteniendo los parámetros fundamentales para la estabilidad controlados. El sistema arrancó con una carga orgánica al reactor baja, $0,5 \text{ kgDQO/m}^3/\text{día}$, para permitir la adaptación de los distintos grupos de microorganismos al nuevo sustrato. Al cabo de 3 semanas desde el inicio de la operación se obtenía un permeado con más del 95% de eliminación de DQO (Figura 5.4). Se fue aumentando la CV progresivamente, en escalones de $0,5 \text{ kgDQO/m}^3/\text{día}$, una vez se alcanzaba un estado estacionario en los parámetros principales, lo cual es indicativo de la total adaptación de la microbiota anaerobia al sustrato y a la carga orgánica.

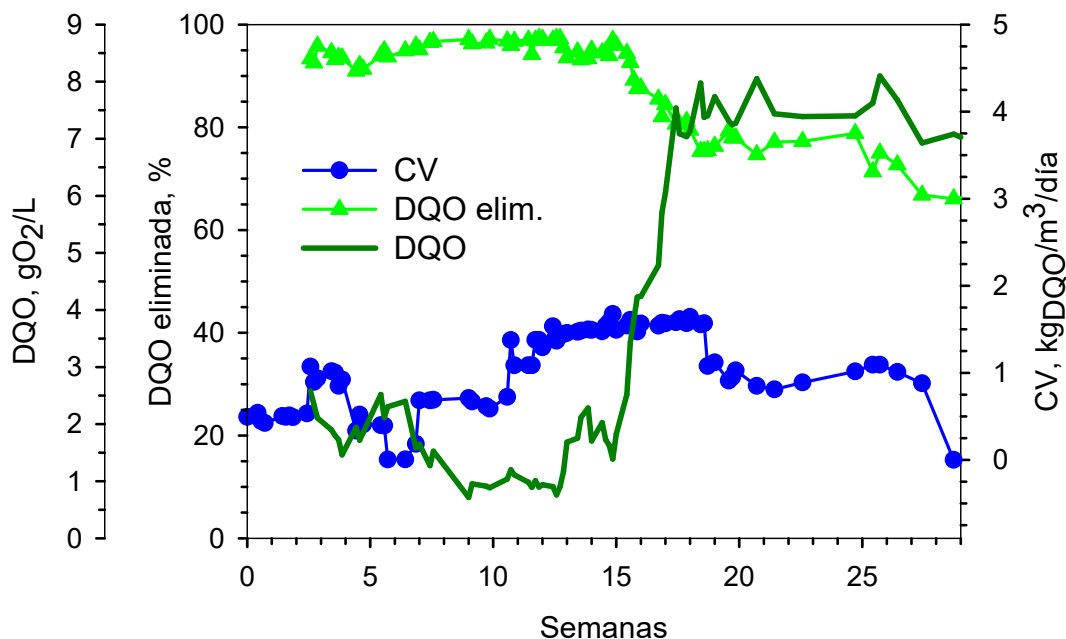


Figura 5.4. Arranque del tratamiento del agua residual industrial en el BRMC-An semi-industrial durante las primeras semanas. Evolución de la CV, eliminación de DQO.

A partir de este momento se sucedieron una serie de fallos técnicos en la instalación, que tuvieron como principal consecuencia que no se pudo mantener controladas correctamente ni el pH ni la temperatura en el biorreactor, parámetros imprescindibles para el correcto funcionamiento del reactor (Figura 5.5). Los fallos en el sistema de intercambio calorífico provocaron que no se pudiera controlar la temperatura del reactor, y debido a la época del año (Diciembre – Enero), esta descendió unos 10°C por debajo de la temperatura óptima de trabajo, además se produjeron grandes fluctuaciones de temperatura a lo largo del día, en algunos casos superiores a los 8°C cuando, de acuerdo con los datos bibliográficos no es recomendable que estos sistemas se sometan a cambios de temperatura superiores a 0,6°C/día (Turovskiy and Mathai 2006) ya que algunos de los grupos de microorganismos, especialmente los metanogénicos, son muy sensibles a las variaciones de temperatura.

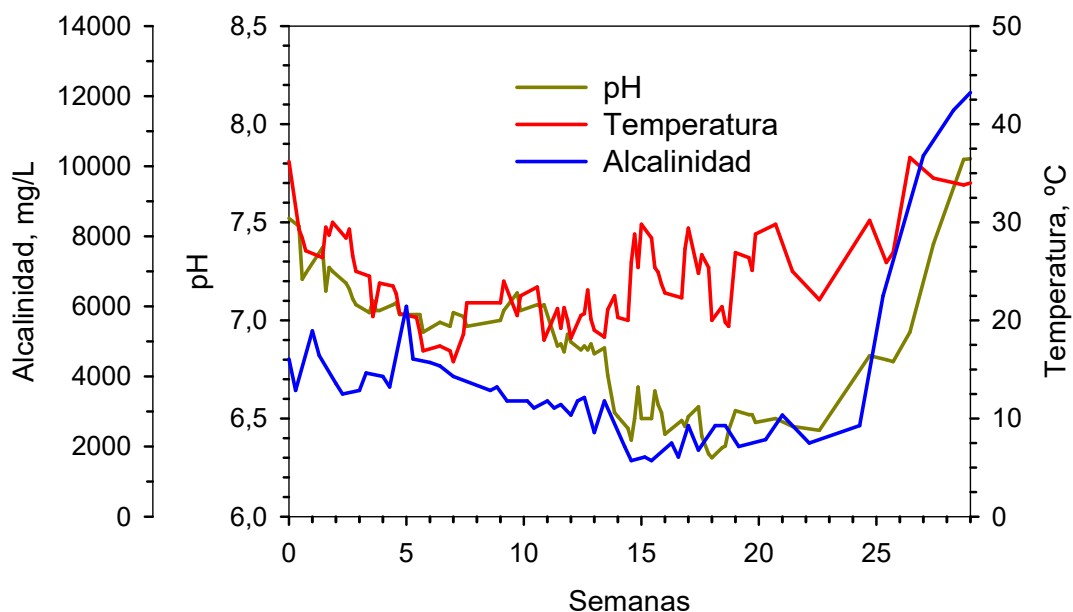


Figura 5.5. Evolución del pH y la temperatura en el reactor anaerobio durante el arranque de BRMC-An semi-industrial.

Los fallos en el control del pH produjeron que se rompiera la estabilidad entre la concentración de AGVs y la alcalinidad, la cual debería ser, según estudios previos, entre 0,1 y 0,35 AGV/Alcalinidad (Switzenbaum, Giraldo-Gomez et al. 1990, Sánchez, Borja et al. 2005). La situación en el reactor se desestabilizó al aumentar la CV a 1,5 kgDQO/m³/día, la mayor carga orgánica provocó una mayor formación de AGVs cuyo efecto en la bajada del pH no pudo contrarrestarse por la baja alcalinidad en el reactor. Esto produjo una disminución brusca del pH, lo cual afectó principalmente a las bacterias metanogénicas, mientras que las bacterias responsables de la fermentación no sufrieron inhibición por la caída del pH y continuaron produciendo AGVs. El principal efecto en el tratamiento de las aguas residuales fue el aumento de la DQO en el permeado, la DQO aumentó desde 0,9gO₂/L hasta 7 gO₂/L y la eliminación de DQO bajó hasta el 65% (Figura 5.4).

Para la recuperación de la estabilidad en el reactor se paró la alimentación. Esta actuación ya se había mostrado efectiva en el reactor de laboratorio cuando el reactor se desestabilizaba. Así, después de 2 semanas, se consiguió recuperar la alcalinidad y

mantener el pH en valores estables. Para mantener la relación AGV/alcalinidad dentro de los valores óptimos, se inyectó manualmente una solución de NaOH en el biorreactor. Esto permitió que las bacterias recuperaran su actividad y comenzaran a degradar el exceso de AGVs acumulados en el reactor. Así mismo, durante este periodo, se resolvieron los fallos técnicos en el módulo de tratamiento biológico y se pudo reanudar el tratamiento.

5.3.2. Tratamiento biológico

Una vez estabilizado el biorreactor y eliminado la excesiva acumulación de AGVs, después de 2 semanas sin alimentación y volviendo a recuperar las condiciones estables dentro del reactor, se procedió a un nuevo arranque del sistema, de nuevo con CV bajas que fueron aumentando progresivamente con el fin de alcanzar la mayor capacidad de carga del sistema posible (Figura 5.6).

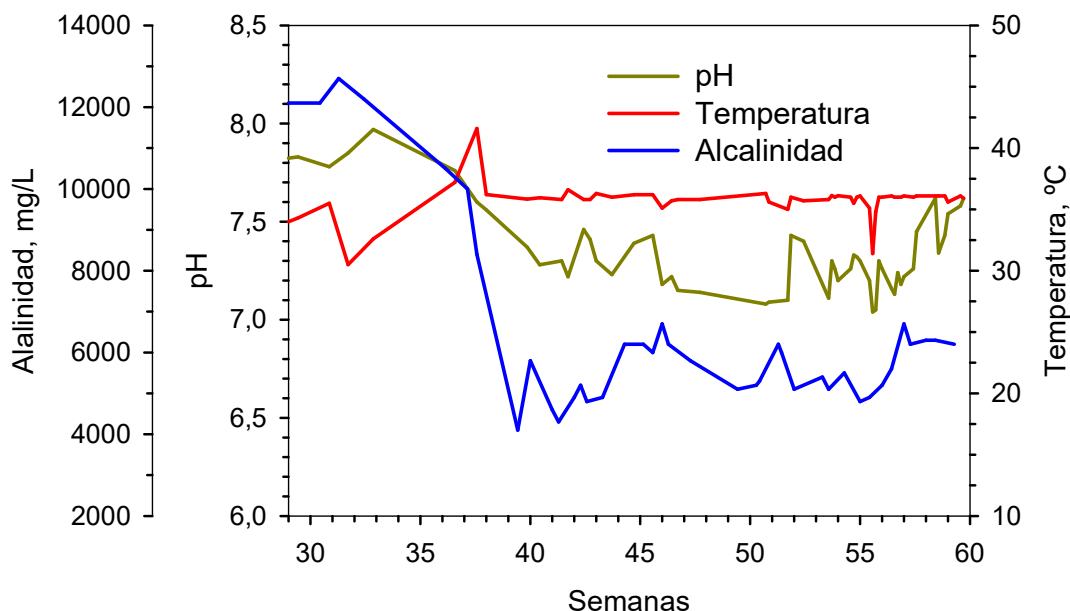


Figura 5.6. Evolución del pH, la temperatura y la alcalinidad en el BRMC-An después de estabilizar las condiciones de operación.

El tratamiento se reinició con CV de 0,5 kg_{DQO}/m³/día, hasta trabajar con un CV de 3,5 kg_{DQO}/m³/día el proceso tenía un rendimiento muy elevado con eliminaciones de DQO en el permeado cercanas al 95% (Figura 5.7). A partir de 3,5 kg_{DQO}/m³/día se produjo una bajada de la calidad del permeado, la eliminación de DQO disminuyó a niveles de eliminación en torno al 85%, la DQO en el permeado aumentó desde aproximadamente 1 gO₂/L hasta estar por encima de 5 gO₂/L (Figura 5.8). A pesar de ello, el reactor no se desestabilizó y se pudo seguir aumentando su CV, llegando a una carga máxima de 4,3 kg_{DQO}/m³/día, con una eliminación de la DQO por encima del 85%.

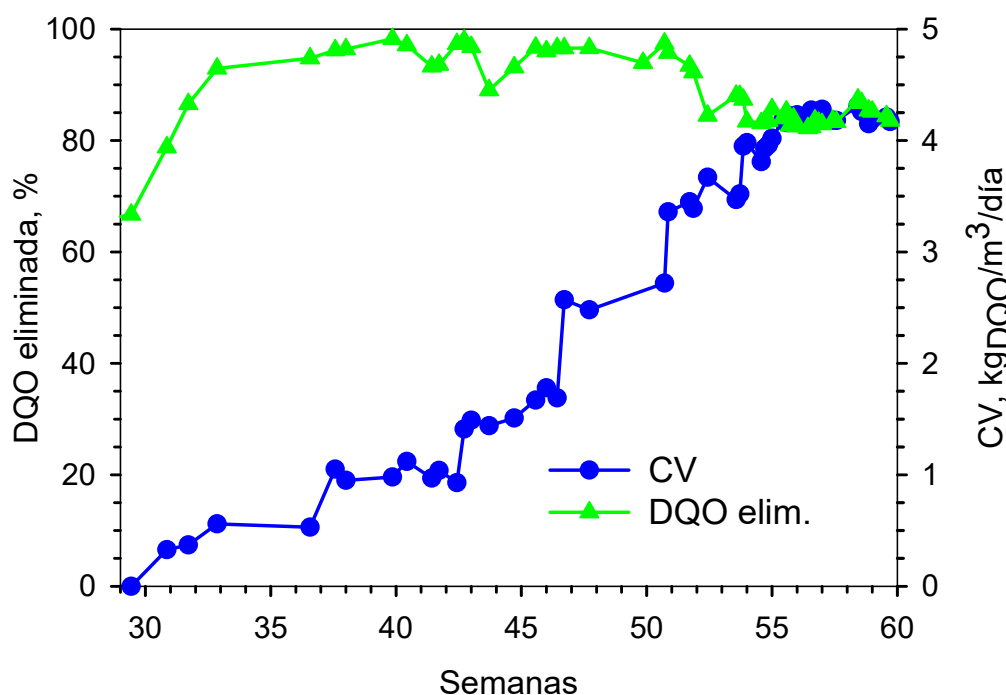


Figura 5.7. Evolución de la DQO y la CV al reactor, desde la segunda puesta en marcha del proceso hasta el final de la experimentación.

El aumento de DQO en el permeado se produjo por un aumento de la concentración de AGVs en el reactor (Figura 5.8); cuando se obtenía un 95% de eliminación de DQO la concentración total de AGVs en el reactor estaba por debajo de 200 mg/L. El aumento de

la DQO viene directamente causado por el aumento de AGVs en el sistema, especialmente de ácido propiónico y, en menor medida, también de ácido acético y ácido butírico, lo cual indica que la principal etapa limitante del proceso es la fase acetogénica. Así, se llega a un estado estacionario con una concentración de AGVs en el sistema entre 1500 y 2000 mg/L. La acumulación de AGVs puede ser debido a los fallos que se produjeron en la puesta en marcha del reactor, que pudo causar que los microorganismos acetogénicos y las metanogénicos no se desarrollaran correctamente y, en consecuencia, no tuvieran un rendimiento elevado.

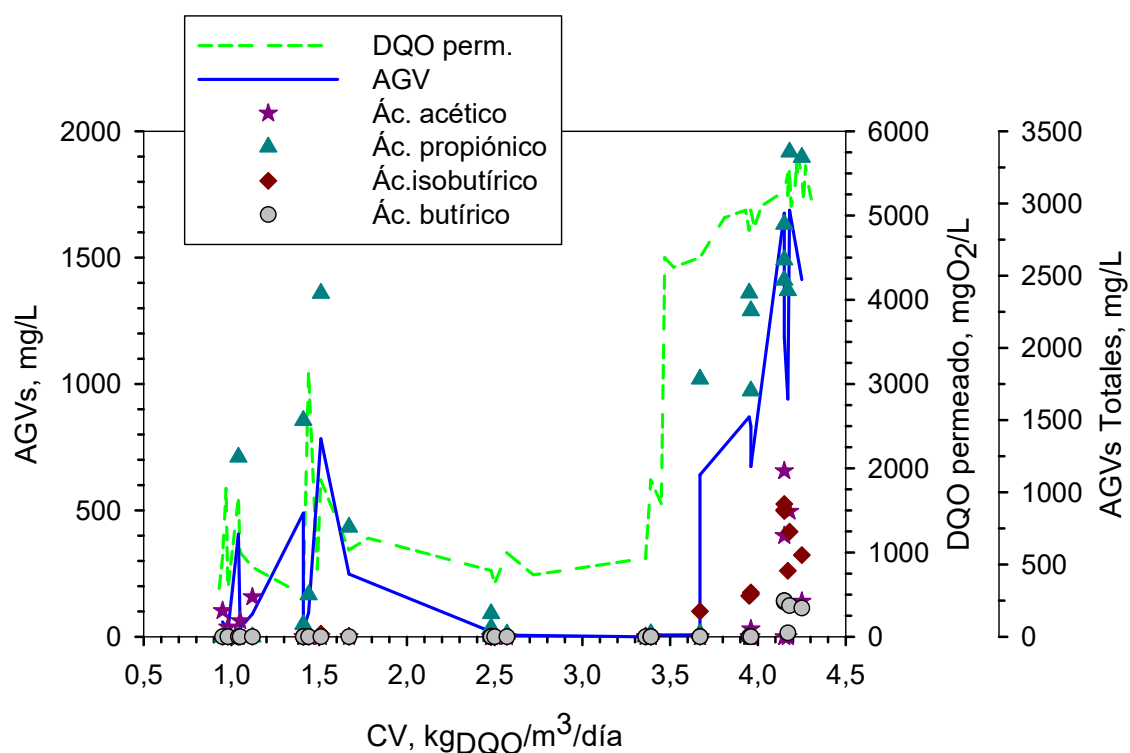


Figura 5.8. Concentración de AGVs en el reactor con el aumento de la carga CV y evolución de la DQO en el BRMC-An semi-industrial.

La concentración de sólidos en el reactor se mantuvo dentro de los valores óptimos (Figura 5.9), de acuerdo con lo requerido para la filtración – entre 15 y 20 g/L – aunque se produjeron algunos picos de concentración, los sólidos se mantuvieron dentro de los límites deseados mediante el drenaje periódico de lodo del reactor. Gracias al sistema de

filtración de sólidos se consiguió una retención del 100% de sólidos dentro del reactor, permitiendo un TRS elevado, para así favorecer el proceso de degradación biológico, pero no demasiado largo ya que podría causar un mayor ensuciamiento en las membranas. Así se comenzó con un TRS de aproximadamente 100 días, para al final de la experimentación, con $4,3 \text{ kg}_{\text{DQO}}/\text{m}^3/\text{día}$, trabajar con un TRS inferior a 70 días.

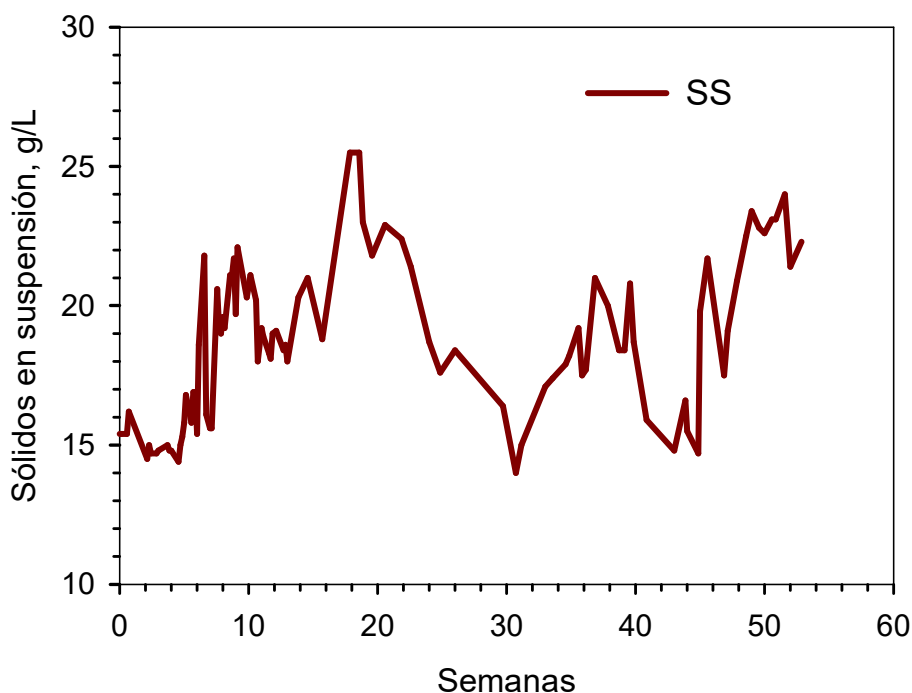


Figura 5.9. Concentración de sólidos en suspensión en el reactor anaerobio del BRMC-An semi-industrial.

5.3.3. Producción y composición del biogás

La producción de biogás es otro de los parámetros básicos que expresan el rendimiento de un reactor anaerobio. En el BRM semi-industrial la producción de biogás fue aumentando con el aumento de CV al reactor, así el sistema arrancó (se refiere a la segunda vez que se arrancó el reactor) con una producción de biogás de $0,6 \text{ m}^3 \text{ biogás}/\text{m}^3 \text{ reactor}$, y llegó a una producción máxima de $1,8 \text{ m}^3 \text{ biogás}/\text{m}^3 \text{ reactor}$ (Figura 5.10).

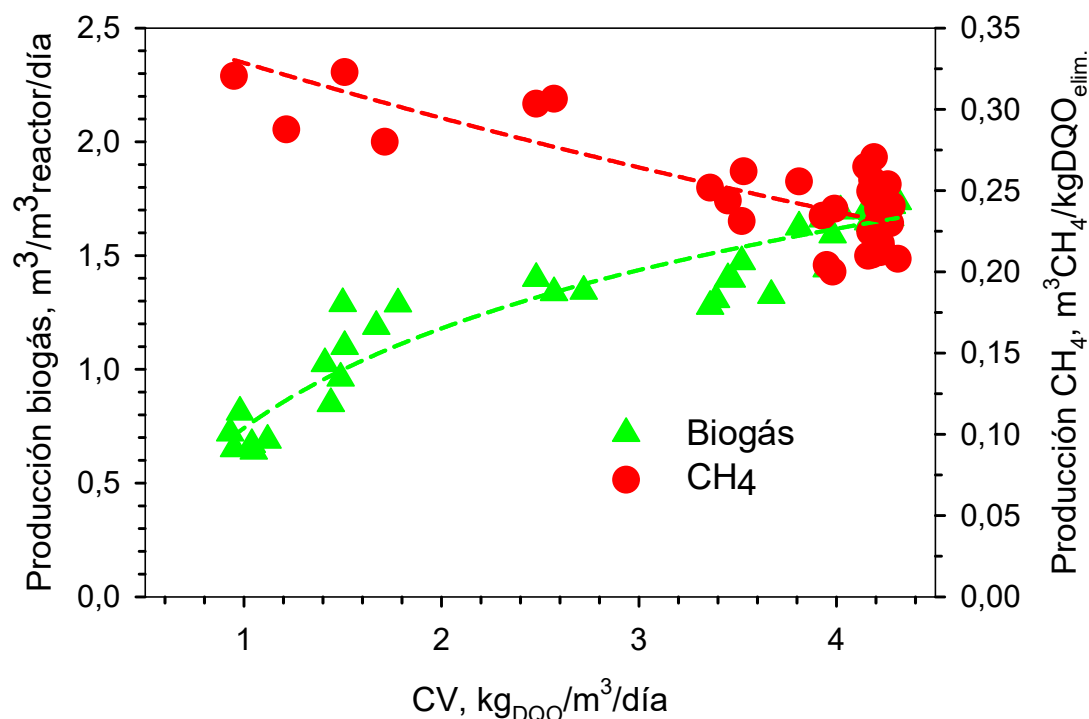


Figura 5.10. Evolución de la producción de biogás y de CH_4 , en función de la DQO eliminada, en el tratamiento de aguas industriales residuales de la industria alimentaria en el BRMC-An a escala de laboratorio.

El metano contenido en el biogás tuvo una concentración bastante estable a lo largo de toda la experimentación, con una concentración media del 50%, aunque en algunos momentos se llegaron a alcanzar concentraciones máximas del 60% (Figura 5.11). En cuanto a la producción de CH_4 respecto a la eliminación de DQO, el proceso comenzó con un ratio por encima de $0,30 \text{ kgCH}_4/\text{kgDQO}_{\text{Eliminado}}$, según se fue aumentando la CV al reactor, esta relación fue disminuyendo hasta tener producciones de metano estables de $0,26 \text{ kgCH}_4/\text{kgDQO}_{\text{Eliminado}}$. La disminución de la producción de metano fue constante con los aumentos de carga orgánica al reactor, aunque fue más acusado cuando el rendimiento del proceso biológico disminuyó y su rendimiento bajó del 95% al 85% de eliminación de DQO.

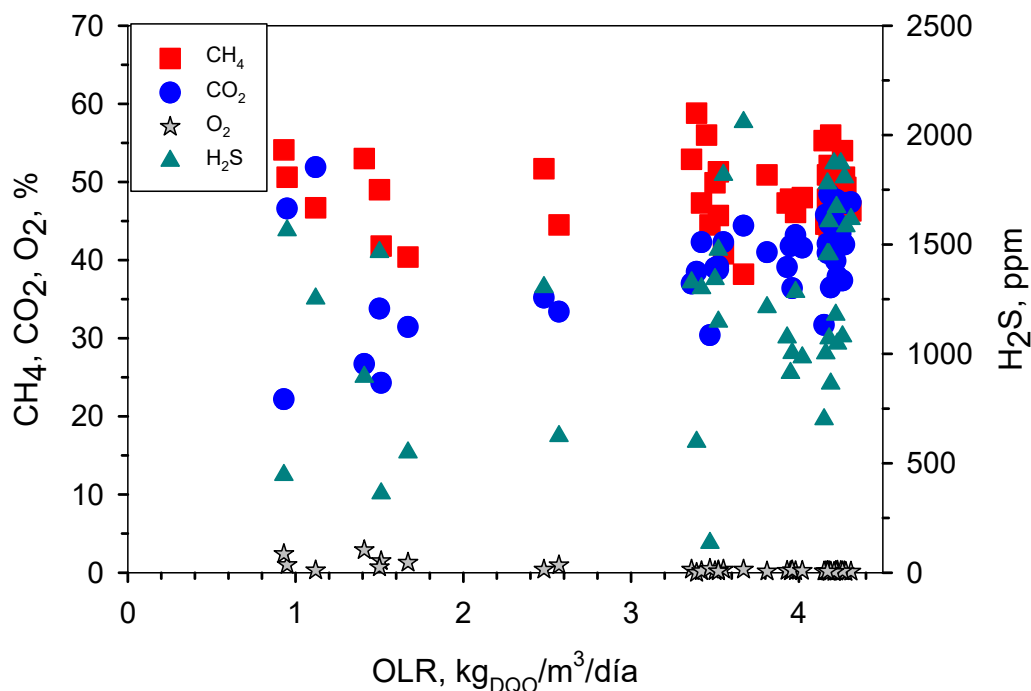


Figura 5.11. Composición del biogás con la carga orgánica en le BRMC-An semi-industrial.

Además, igual que sucedió en el tratamiento de las aguas residuales de origen industrial en el equipo de laboratorio, en el biogás había altas concentraciones de H_2S , por lo que si se quiere obtener energía a partir de este biogás habría que eliminar este compuesto previamente. La eliminación del H_2S por precipitación con FeCl_3 ya se demostró eficaz en los estudios de laboratorio.

En el reactor BRMC-An semi-industrial en las condiciones de trabajo de mayor CV ($4,3 \text{ kgDQO/m}^3/\text{día}$) el sistema llegó a producir $1,5 \text{ m}^3$ de biogás por m^3 de agua residual tratada (Figura 5.12) con una concentración media de CH_4 del 53%. Para analizar la capacidad de generación de energía del biogás se considerará biogás con concentración de metano del 60%, ya que este es el valor más común en este tipo de tratamientos y ya se mostró en el BRM de laboratorio que con una puesta en marcha adecuada es posible alcanzar esta calidad de biogás (Tabla 4.5). De acuerdo con estas consideraciones, la producción de energía teórica del biogás producido en la planta sería la que se muestra en

la Tabla 5.3. La producción real de energía al final dependerá de la tecnología empleada para producirla y de su eficacia en el aprovechamiento energético, y de la calidad del biogás producido. Por otro lado, teniendo en cuenta los consumos energéticos de las bombas de recirculación del lodo, del permeado, del sistema de filtración, del intercambiador de calor del biorreactor y de los agitadores, el sistema tenía un consumo energético de aproximadamente 16-17 kW·h por m³ de agua tratado, por lo que podría decirse que el sistema tendrá la capacidad de recuperar gran parte de la energía necesaria para el tratamiento.

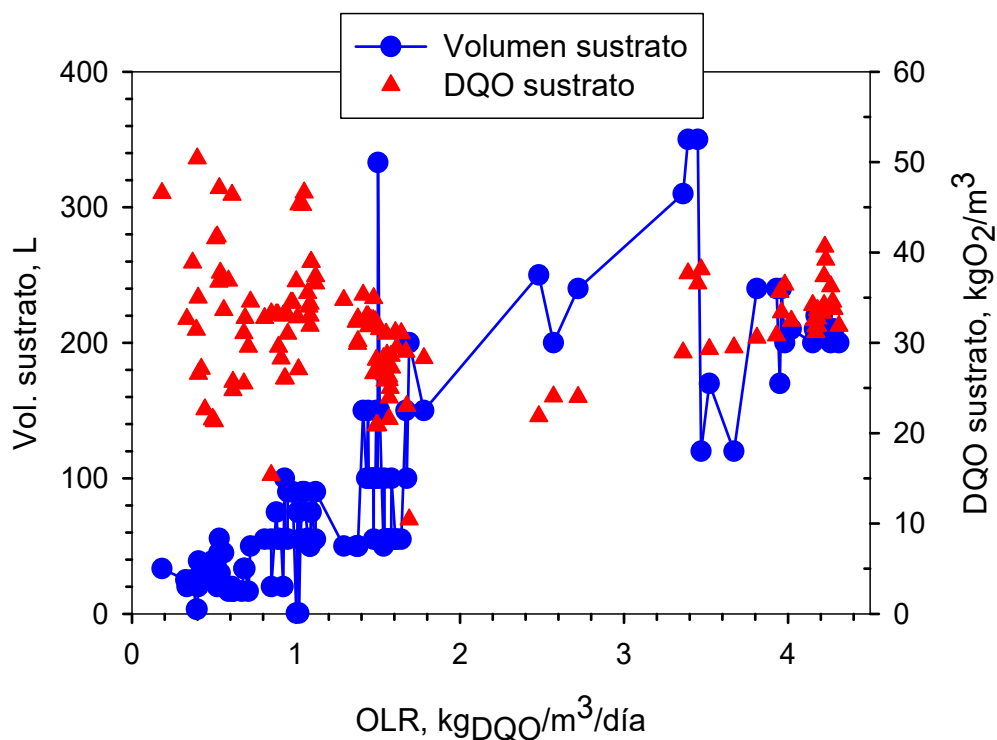


Figura 5.12. Condiciones de alimentación al reactor anaerobio, caudal y DQO de sustrato.

Tabla 5.3. Producción de biogás y concentración de metano en la planta BRMC-An semi-industrial.

CV, kg _{DQO} /m ³ /día	4,3
Biogás producido, m ³ /m ³ agua tratada	1,5
CH ₄ en el biogás, %	53
Producción eléctrica, kW·h/m ³ agua tratada	3,09
Producción calorífica, kW·h/m ³ agua tratada	4,01

5.3.4.Comparativa con el sistema de laboratorio

Haciendo una comparación entre los tratamientos realizados en la planta BRMC-An a escala de laboratorio y el tratamiento en la planta semi-industrial (Figura 5.13) se puede observar como el proceso anaerobio se ve negativamente afectado por la mayor complejidad de las aguas residuales industriales y por su variación en función de las condiciones de operación de la planta de snacks. Sin embargo, la eficacia del proceso también se ve afectada por el escalado a mayor tamaño. Esta incidencia negativa del aumento de volumen del reactor, unas 200 veces mayor que el reactor de laboratorio, hace más complicado el control de los principales parámetros biológicos a escala semi-industrial, ya que el reactor tiene más inercia y, por tanto, cada cambio tarda más tiempo en alcanzar el punto de estabilidad e, igualmente, se tarda más tiempo en detectar fenómenos de estrés en el reactor, aplicándose más tarde las posibles medidas correctivas.

Por otro lado, uno de los motivos que pueden explicar la mayor acumulación de AGVs en el biorreactor y la menos de producción de CH₄ en la planta semi-industrial es que se utilizó NaOH para el control del pH y la alcalinidad del fango, en lugar de NaHCO₃, ya que la primera opción es más económica y se emplea más comúnmente en plantas de tratamiento industriales y municipales. El NaHCO₃ tiene mayor capacidad tampón a la vez que permite mejorar la producción de metano en el proceso de degradación anaerobia. Por lo tanto, el uso de bicarbonato aparece como una opción más segura para tratar problemas de estrés en el reactor provocados por acumulación de AGVs, pero hay que tener en cuenta

que la precipitación del bicarbonato puede provocar ensuciamiento en las membranas de filtración.

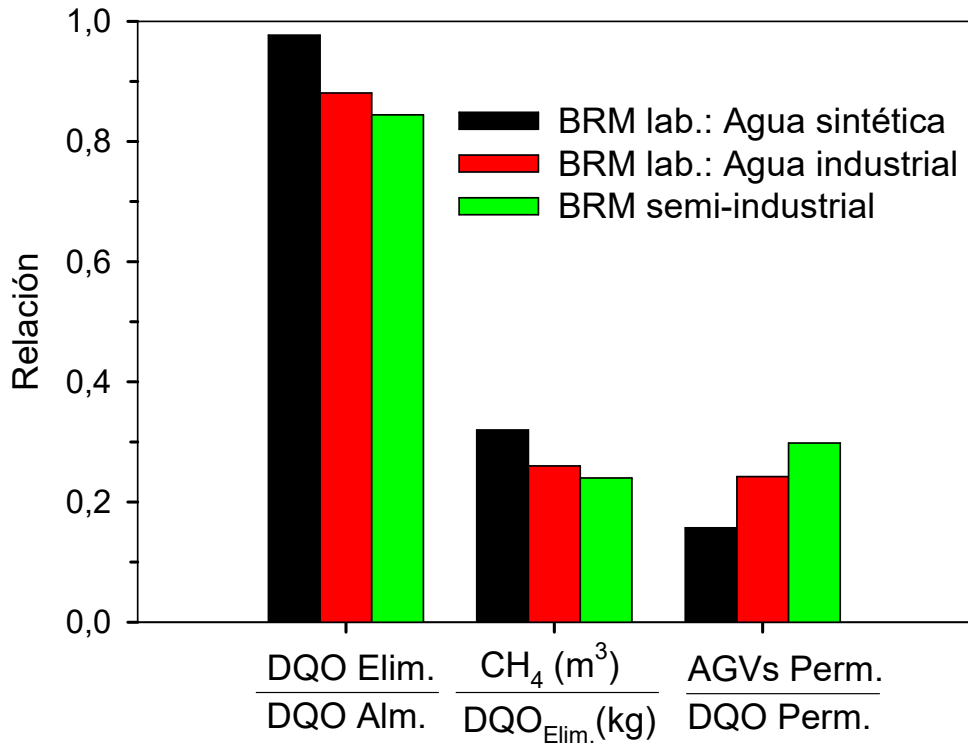


Figura 5.13. Comparación de los tratamientos realizados con agua sintética o industria en los BRMs de laboratorio y semi-industrial.

A pesar de estos hechos, no hay ningún indicio que apunte a una inactivación del sistema, más allá de la pérdida de rendimiento respecto a la planta de laboratorio, trabajando durante varias semanas con una CV por encima de 4 kg_{DQO}/m³/día, ya que la eliminación de DQO y la producción de CH₄ se mantenían estables. Esto implica que se podría aumentar la CV, mientras que el efluente producido cumpla con los requerimientos de la planta. En esta situación, el efluente con DQO entre 5000 y 5500 mgO₂/L cumple con los requisitos de diseño del BRMC-An con bastante margen para enviarlo al tratamiento aerobio existente en la planta.

5.4. RENDIMIENTO DEL MÓDULO DE FILTRACIÓN

El sistema de filtración del BRMC-An semi-industrial se configuró con un diseño similar al de una planta industrial, con lo que se esperaba aumentar el rendimiento del proceso de filtración, respecto a la configuración más simple y básica del sistema de filtración en el BRM de laboratorio. Como punto de partida para el proceso se arrancó con una VFC inferior al de la planta de laboratorio, 2 m/s, a pesar que los resultados en la planta de laboratorio en estas condiciones no eran satisfactorios.

5.4.1. Pruebas flux-step

Las pruebas para el análisis de la capacidad máxima de filtración de las membranas se realizan mediante el ensayo de *flux-step*. Como ya se ha indicado, esta prueba consiste en aumentar gradualmente el caudal de filtración de las membranas y observar el efecto que provoca en las presiones del sistema, se analiza el aumento de la PTM de las membranas. Las pruebas de *flux-step* se realizaron una vez arrancado el sistema BRM y cuando en el biorreactor se habían alcanzado las condiciones de óptimas de operación, especialmente importante es realizar la prueba con la concentración de SS con la que se va a trabajar, ya que es uno de los factores que más afecta a la hidráulica del sistema.

En un experimento *flux-step* se puede observar una fase en la que la PTM aumenta de forma lineal con el aumento del flujo, hasta que se llega un caudal de permeado cuando la PTM comienza a aumentar de forma exponencial con cada pequeño aumento de flujo de permeado. El caudal antes de producirse el aumento brusco en la PTM de la membrana, es considerado como el caudal máximo de operación de las membranas, ya que en ese caudal las pérdidas de presión en el sistema son todavía reducidas.

Las pruebas *flux-step* se realizaron únicamente en los cartuchos 2 y 3, los que están situados en el medio de la serie de cartuchos, esto se decidió de esta manera junto con los fabricantes de las membranas ya que se consideró que el cartucho 1 al estar al comienzo de la serie alcanzaría un caudal de filtración máximo de trabajo superior al de resto de los cartuchos por trabajar a mayor presión en las membranas, mientras que el cartucho de membranas 4, situado al final de la serie, se descartó hacer la prueba por el motivo

opuesto, la presión más baja con la que llega el fluido va a hacer que el caudal máximo sea menor. Mientras que los cartuchos 2 y 3 sí que se consideran representativos no solo para este equipo, sino para equipos similares con estas membranas.

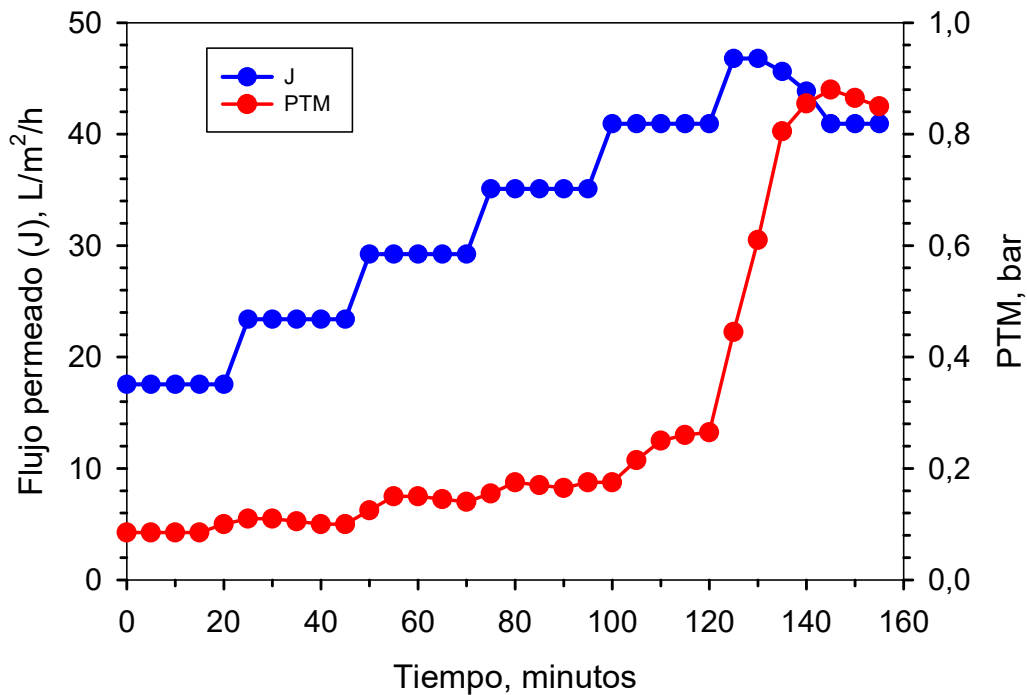


Figura 5.14. Flujo de permeado y presión transmembrana en el módulo 2 del módulo de filtración durante las pruebas de *flux-step*.

Las Figuras 5.14 y 5.15 muestran los resultados de las pruebas *flux-step* en cada uno de los cartuchos, se puede observar como en ambos la PTM aumenta de con cada aumento en el caudal de permeado de manera proporcional, hasta que se alcanza un caudal de permeado en el que la PTM aumenta de forma brusca y en ambos casos el caudal de permeado no se consigue mantener estable por la alta PTM en el sistema. De acuerdo con esta prueba el caudal máximo de las membranas es de 40 L/m²/h, aproximadamente 70 L/h en cada cartucho, con unas pérdidas de presión en la filtración entre 0,17 y 0,25 bar (Figura 5.16).

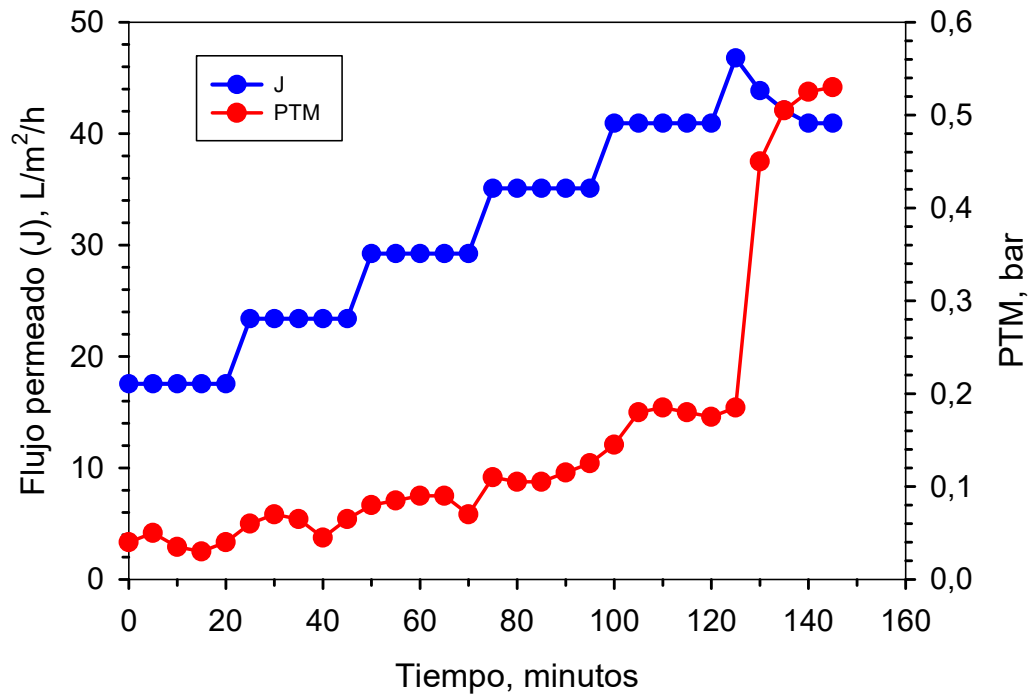


Figura 5.15. Flujo de permeado y presión transmembrana en el módulo 3 del módulo de filtración durante las pruebas de *flux-step*.

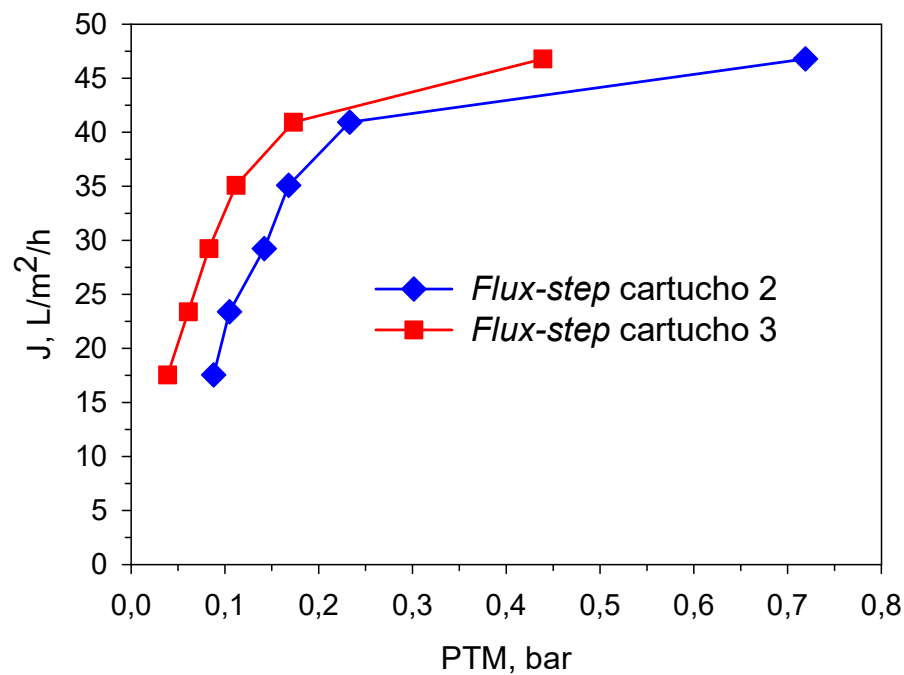


Figura 5.16. Pruebas *flux-step* en los cartuchos 2 y 3 del BRMC-An semi-industrial.

5.4.2. Filtración

A pesar del complejo inicio en el tratamiento de las aguas residuales, debido a las condiciones inestables en el reactor durante las primeras semanas que, como ya se ha indicado, provocaron un caudal de alimentación irregular, en el sistema de filtración se consiguieron poner en marcha los cartuchos de membranas de forma satisfactoria desde las primeras semanas, gracias a que, con el diseño de operación establecido, el caudal de alimentación y el de permeado eran independientes.

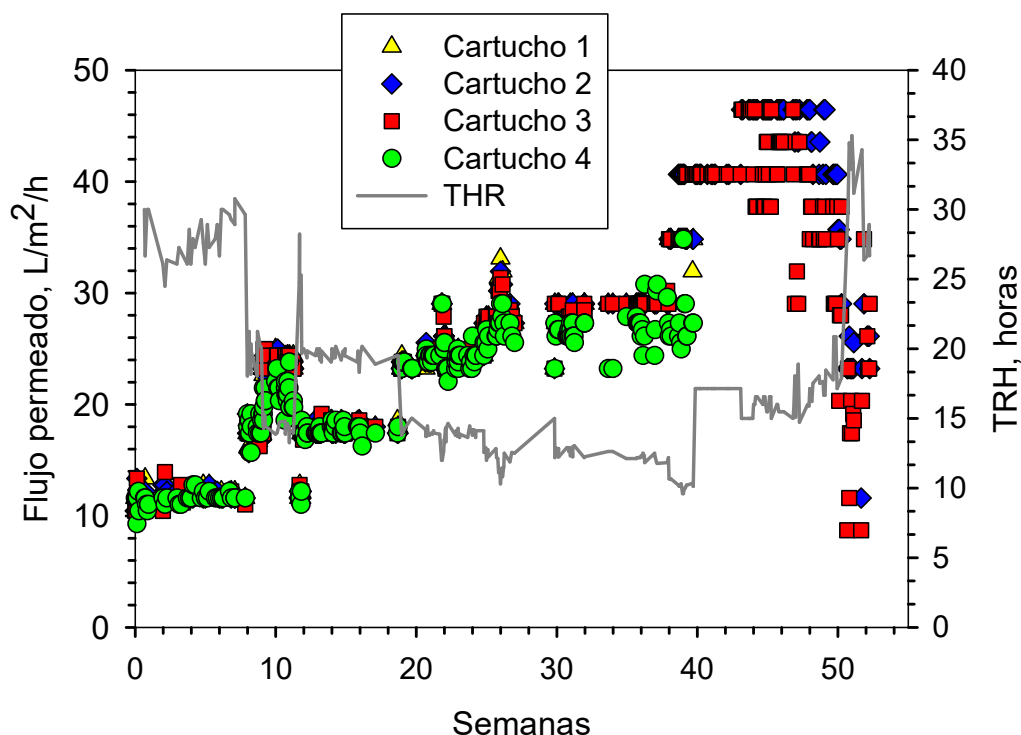


Figura 5.17. Flujo de permeado en cada uno de los 4 cartuchos de membranas del BRMC-An semi-industrial, y TRH del flujo de acuerdo con el caudal de filtración.

El proceso de filtración arrancó con caudales bajos (10 L/m²/h) para conocer la respuesta y el funcionamiento del equipo con el lodo anaerobio y se fue aumentando hasta alcanzar un caudal constante y estable entre 25 y 30 L/m²/h (Figura 5.17) lo que en la planta de filtración supone unos caudales totales de 200 L/h y un tiempo hidráulico de residencia respecto a la filtración de 12 horas. En las semanas finales de experimentación se filtró únicamente a través de los módulos de membranas 2 y 3, ya que se habían

mostrado durante todo el proceso como los más estables y con resultados más representativos, en estos cartuchos se consiguió alcanzar un caudal de filtración de entre 35 y 48 L/m²/h, alcanzándose los 150 L/h en la planta, en condiciones estables.

La filtración se llevó a cabo con PTM entre 0,3 y 0,6 bar, sin que se produjeran grandes saltos a lo largo del proceso (Figura 5.18), incluso cuando se llegaron a caudales cercanos o algo superiores a los caudales máximos calculados según las pruebas de *flux-step*. Esto demuestra que, con un estudio de la capacidad de filtración de las membranas y un protocolo para controlar el ensuciamiento de las membranas, además de controlar otros factores de operación, se pueden conseguir caudales elevados estables y con baja pérdida de carga, lo que significa un menor consumo energético. Con estas condiciones la permeabilidad de las membranas fue bastante elevada, trabajando siempre en un inrevalo comprendido entre 50 y 100 L/m²/h/bar y por encima de 100 L/m²/h/bar cuando aumentó el caudal de las membranas hasta 40 L/m²/h (Figura 5.19).

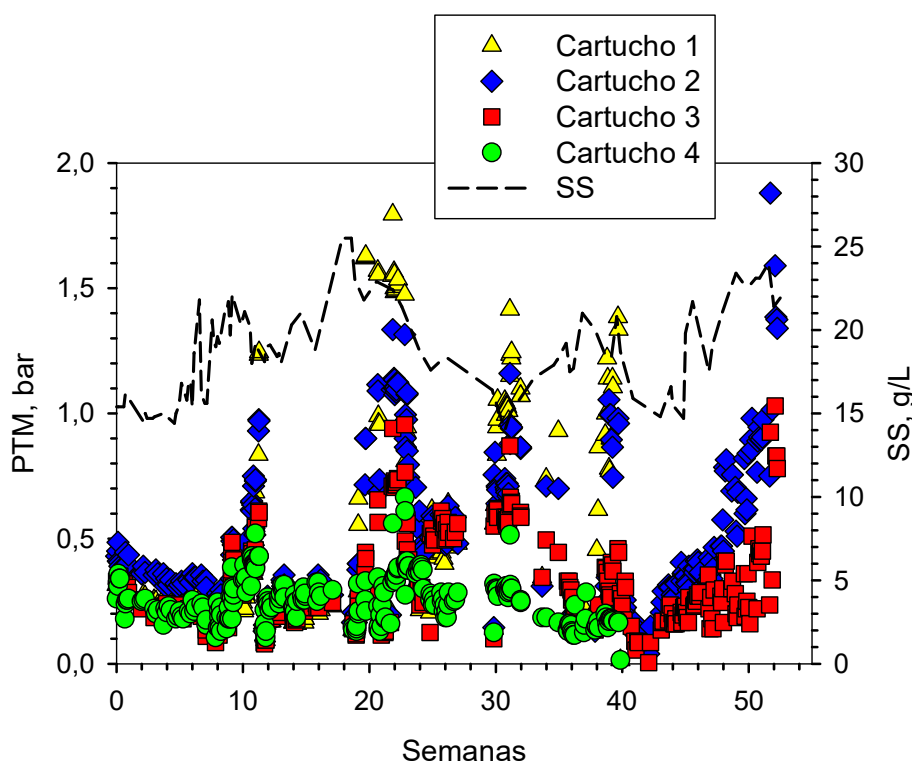


Figura 5.18. Presión transmembrana en cada uno de los cartuchos del BRMC semi-industrial y concentración de SS del fango anaerobio a lo largo de la experimentación.

El contralavado de las membranas con permeado se mostró como un proceso crucial para mantener altos flujos de permeado a bajas PTM durante periodos largos. Entre las semanas 35 y 40 se hizo una prueba para comprobar el efecto del contra-lavado en el funcionamiento de la filtración. Para ello se desactivó el contra-lavado en los cartuchos 1 y 2, mientras se mantuvo la misma configuración de contra-lavados en los cartuchos 3 y 4. El resultado fue un brusco aumento de la PTM y un descenso de la permeabilidad en los cartuchos sin contra-lavado (Figura 5.20) poniendo de manifiesto la necesidad del contralavado para mantener un caudal de permeado estable de forma prolongada.

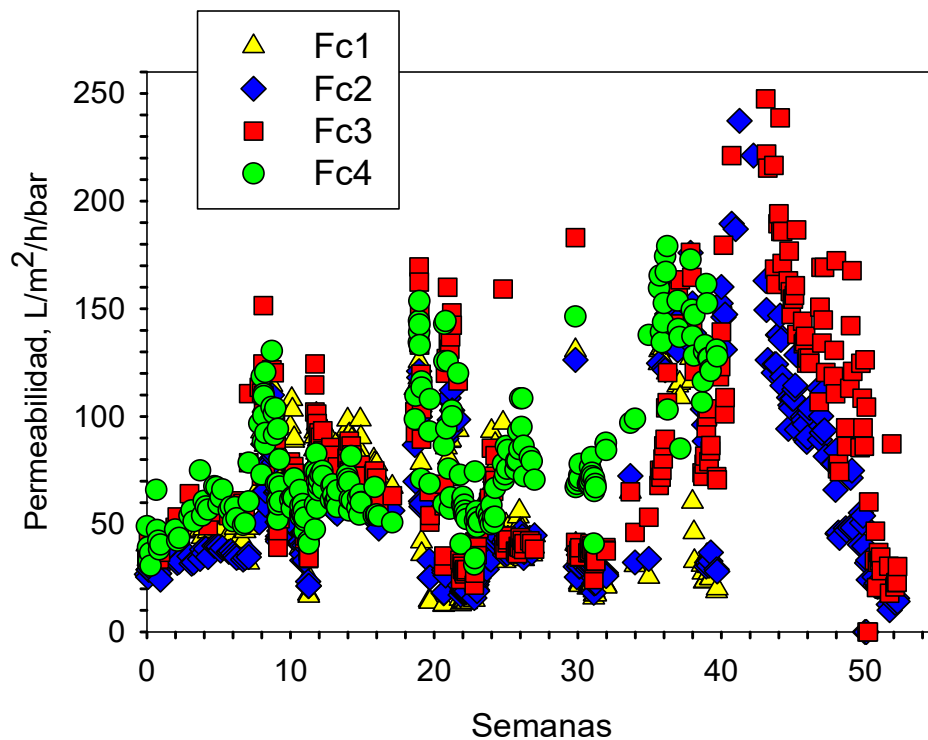


Figura 5.19. Permeabilidad de los cartuchos de filtración del BRMC semi-industrial.

Los fenómenos de ensuciamiento de las membranas y bajadas bruscas en el flujo de permeado se pueden observar como repentinos picos en la PTM de los cartuchos. Durante un año de experimentación fue necesario aplicar tres limpiezas químicas de las membranas

al observar fenómenos de ensuciamiento de las mismas más allá de las tortas de lodo formadas habitualmente en la parte interior. Pero estos fenómenos de ensuciamiento no se deben exclusivamente a la operación normal de las membranas, más bien se produjeron después de realizar distintas pruebas en las que las membranas se llevaban a caudales por encima del límite máximo establecida en las pruebas *flux-step*, acelerando de forma brusca así su ensuciamiento. Después de las limpiezas químicas, siempre se consiguió recuperar la capacidad de filtración de las membranas al 100%, pudiendo incluso aumentar el caudal manteniendo la PTM en valores bajos, probando de este modo la alta resistencia de las membranas al ensuciamiento irreversible (Bekir Ersu, Ong et al. 2008).

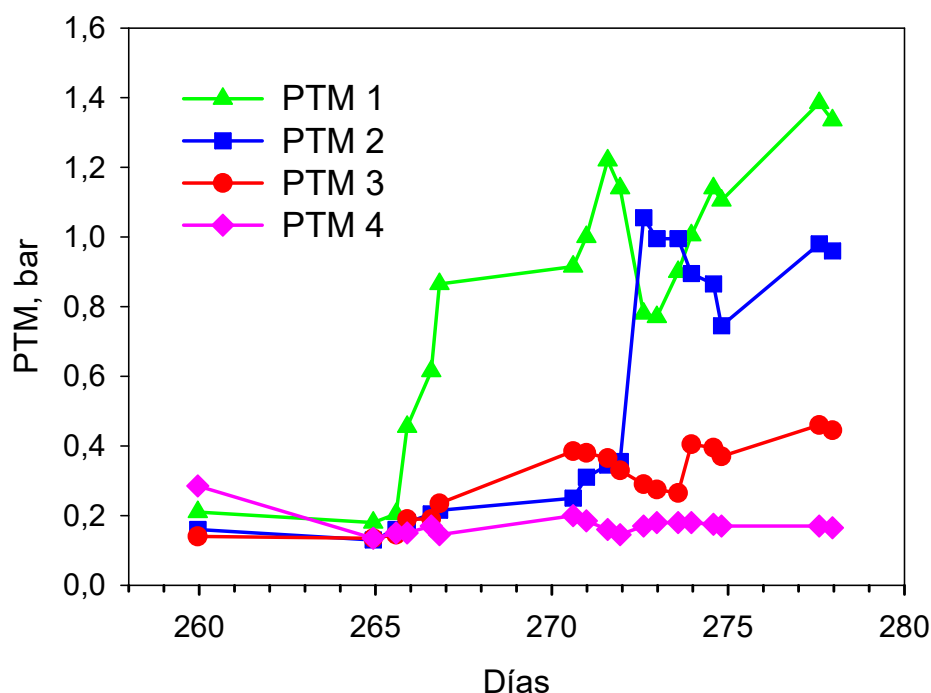


Figura 5.20. Efecto del contralavado en la PTM de las membranas, cartuchos 1 y 2 sin contralavado, cartucho 3 y 4 con contralavado periódico.

Un factor fundamental para la estabilidad de la filtración, como se vio en la planta de laboratorio, fue el control de la concentración de sólidos en el reactor, la concentración de SS óptima para la filtración se consideró entre 15 y 20 g/L. Por ello, desde que se alcanzó

una CV en el reactor de $1,5 \text{ kgDQO/m}^3/\text{día}$ fue necesario comenzar a drenar parte del lodo del reactor de forma periódica.

5.4.3. Comparación con el sistema de laboratorio

De acuerdo con la experimentación realizada en ambos BRMC, en el reactor de laboratorio y en el semi-industrial, se pudo observar como trabajando en condiciones similares de CV y SS en el biorreactor, y caudal de permeado, el BRMC-An semi-industrial mostró un mejor rendimiento. Esto se debe a que la disposición de varios cartuchos en paralelo, frente al sistema monocartucho, es mucho más eficaz en cuanto al rendimiento de la filtración y al consumo energético (Tabla 5.4). Gracias al mejor rendimiento energético, el BRMC-An semi-industrial funcionó con una VFC un 33% inferior que el sistema de laboratorio, obteniendo de todos modos grandes flujos de permeado y una permeabilidad similar. Esto es indicativo de cómo una configuración apropiada permite mejorar notablemente el rendimiento del sistema de membranas, y muestra un campo prometedor para aplicarlo a nivel industrial.

Tabla 5.4. Comparación de las unidades de filtración de las plantas BRM de laboratorio y semi-industrial con $CV = 4 \text{ kgDQO/m}^3/\text{día}$.

	BRM laboratorio	BRM semi-industrial
VFC, m/s	3	2
TRS, days	65	70
TRH, h	15	15 ^a
TRH, h	15	271 ^b
Flujo, $\text{L/m}^2/\text{h}$	40	48 ^c
Permeabilidad, $\text{L/m}^2/\text{h}/\text{bar}$	150	150 ^c

^aRespecto al flujo de permeado filtrado, antes de recircular al reactor

^bRespecto al caudal de alimentación, considerando el permeado recirculado

^cTrabajando con 2 cartucho de membranas (superficie de filtración: 3.46 m^2)

5.5. ANÁLISIS ECONÓMICO

Por último, para determinar la viabilidad del tratamiento, se realizó un estudio del impacto económico de un sistema BRMC-An para el tratamiento de aguas residuales

altamente cargadas. Se analizaron los costes de operación asociados a un equipo de estas características y se compararon con los de un sistema SBR aerobio, con el fin de determinar las diferencias entre ambos sistemas y cuantificar el posible ahorro que se podría conseguir con la instalación del nuevo equipo desarrollado.

Los principales beneficios económicos que se consiguen con la implantación del BRMC-An son la producción de energía, ya sea eléctrica o calorífica, a través del biogás producido en el proceso de digestión, y una baja producción de fangos, inferior en un sistema anaerobio que en uno aerobio. También son importantes la reducción del consumo de productos químicos, nutrientes especialmente, a pesar de que posiblemente el consumo de sosa para mantener las condiciones de pH en el reactor sea mayor en el sistema anaerobio. Además, al trabajar con un sistema anaerobio, se elimina el coste aireación de los reactores, uno de los mayores costes de operación en los sistemas aerobios.

5.5.1. Costes de operación del equipo BRMC-An

El sistema BRM-An se seleccionó y diseño, además de para conseguir reducir la carga orgánica en aguas altamente cargadas, también por la capacidad de desarrollar un sistema en el que el coste de operación, incluidos los energéticos, sean los más reducidos posibles, tanto para hacer económico el sistema como para reducir su impacto. Para poder realizar un estudio de los costes de operación, en primer lugar, se deben determinar las condiciones de trabajo, es decir, los caudales y características de las aguas residuales a tratar y las condiciones de trabajo en el reactor (Tabla 5.5).

Las condiciones de operación mostradas en la Tabla 5.5 se determinaron en función de los resultados obtenidos en los estudios tanto de laboratorio como semi-industriales. La CV al reactor se seleccionó de acuerdo a la máxima carga alcanzada en el BRMC-An semi-industrial. Ya que el objetivo del diseño era reducir de manera drástica la DQO del agua residual, para posteriormente enviarlo a otro tratamiento biológico con el fin de completar su digestión hasta los valores deseados en el vertido final, junto con otras corrientes de agua residual menos cargadas, se determinó como objetivo la eliminación del

70% de la DQO alimentada, aunque según los resultados obtenidos en los equipos de laboratorio y semi-industrial el rendimiento real puede ser superior.

Los gastos de operación relacionados con el BRMC-An se muestran en la Tabla 5.7, en estos gastos se han considerado los costes asociados a la producción de fangos en el reactor, el consumo de un compuesto químico alcalino para mantener la alcalinidad en valores estables (NaOH), el consumo de FeCl₃ para la reducción del H₂S en la corriente de biogás, y la energía de calentamiento del reactor a 35°C, además del gasto eléctrico del sistema de filtración.

Tabla 5.5. Condiciones de operación de la planta BRMC-An.

Parámetros de diseño BRMC-An	
DQO influente, mg/L	35.000
Caudal, m ³ /día	400
DQO influente, kg _{DQO} /d	14.000
CV, kg _{DQO} /m ³ /d	4,0
Rent. depuradora, %	70
DQO efluente, mg/L	10.500
DQO efluente, kg _{DQO} /d	4.200
Temp, °C	35
TRS, días	70
SS fango, g/L	15 - 20
TRH, días	6
Vol. reactor, m ³	3000 ^a

^a volumen del reactor considerando un 25% de espacio libre para el biogás.

La producción de fango dependerá de la DQO eliminada en el reactor y del factor de crecimiento de las bacterias, se calcula de acuerdo con la Ecuación 5.1.

$$\text{Producción de fangos } \left(\frac{\text{kg}}{\text{día}}\right) = Y \cdot DQO \left(\frac{\text{kg}}{\text{día}}\right) \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Donde, Y : es el coeficiente de generación de sólidos ($\text{kg}_{\text{SS}}/\text{kg}_{\text{DQO}}$). Los valores de Y en reactores anaerobios suelen encontrarse entre 0,10 y 0,20 $\text{kg}_{\text{SS}}/\text{kg}_{\text{DQO}}$ (Henze, Harremoës et al. 2001).

El consumo de NaOH se calculará teniendo en cuenta que para mantener estable la alcalinidad dentro del biorreactor se añadirán entre 1000 y 1500 ppm de NaOH a la corriente de alimentación. Estas fueron las cantidades necesarias en el reactor de laboratorio para conseguir una operación estable.

La cantidad de FeCl_3 se determinó empíricamente en la instalación piloto de laboratorio, de acuerdo con estos resultados entre 0,03 y 0,06 $\text{kgFeCl}_3/\text{kgDQO}_{\text{alimentada}}$ son suficientes para la reducción del H_2S de la corriente de biogás a valores óptimos para su utilización en cámaras de combustión.

Uno de los gastos de operación más importante en el sistema BRMC-An están ocasionados por el mantenimiento de la temperatura del reactor, aunque los requisitos energéticos asociados a la calefacción se puede reducir hasta un 50% al recuperar la energía del permeado para calentar la corriente de entrada al reactor (Martin, Pidou et al. 2011). El consumo energético se establece considerando la temperatura del influente en 15°C y con la recuperación de energía del efluente.

El sistema de filtración es el responsable de una gran parte del consumo energético de la planta, ya que al estar fuera del reactor el fango se debe bombear del reactor al módulo de membranas y en el módulo el fango se recircula a alta velocidad de flujo cruzado para la obtención del permeado, al final el coste energético del sistema de filtración dependerá de la VFC, la concentración de sólidos, el caudal de permeado y la PTM en el sistema (Martin, Pidou et al. 2011). El cálculo del consumo energético del módulo de filtración se estimará a partir del consumo energético en la planta semi-industrial, ya que el módulo de filtración de esta planta se considera similar en funcionamiento y rendimiento a una instalación a escala industrial. Cabe destacar que debido a la mayor capacidad de filtración de los BRM con membranas externas frente a los BRM con membranas sumergidas y, además, al mayor control del ensuciamiento en las membranas gracias a la VFC, el consumo energético en ambos sistemas es similar (Martin, Pidou et al. 2011).

En el módulo de filtración, los elementos responsables del consumo energético son las bombas de alimentación y recirculación, las cuales se considera que se mantienen en funcionamiento 24 horas al día. Y la bomba de contralavado, la cual trabaja cada 30 minutos durante 20 segundos en cada cartucho, con lo que a lo largo del día trabaja durante 64 minutos/día. En función de los tiempos de trabajo y de las potencias de cada una de las bombas se puede calcular el consumo máximo del sistema de filtración (Tabla 5.6)

Tabla 5.6. Consumo energético del módulo de filtración en el equipo BRMC-An semi-industrial con un caudal de 45 L/m²/h.

Bomba alimentación	kW	0,15
Bomba recirculación	kW	1,33
Bomba contralavado	kW	0,25
Consumo energético bombas	kW·h/día	36
Caudal permeado	m ³ /día	7,4
Consumo energético módulo filtración	kW·h/m ³	4,83
Área filtración	m ²	370

Tabla 5.7. Coste de operación del sistema BRMC-An, teniendo en cuenta las características descritas en la Tabla 5.5.

Coste de operación	
NaOH, kg/día	950
FeCl ₃ , kg/día	420
Producción de fangos, kg/día	980
Energía calentamiento a 35°C, kW·h/m ³	10
Energía sistema filtración, kW·h/m ³	4,83
Energía necesaria aprovechando el biogás, kW·h/m ³	9,82

Una de las grandes ventajas que ofrecen los sistemas de tratamiento anaerobio es la producción de biogás con alta concentración de metano, el cual se puede emplear para la generación de energía, con el que es posible cubrir una porción importante de los requerimientos energéticos del sistema. Considerando, según los resultados obtenidos en las experimentaciones una producción de $0,30 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg DQO}_{\text{eliminado}}$, y una concentración del 60% de CH_4 en el biogás, en el reactor se producirían $3000 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{día}$, y 4900 m^3 biogás/día. Con la energía en forma de calor producida a partir del biogás podría recuperarse la mitad de la energía necesaria para mantener la temperatura del fango en el biorreactor (Tabla 5.8).

Tabla 5.8. Generación de energía a partir del biogás producido en la digestión anaerobia de las aguas residuales industriales en el BRMC-An.

Generación de energía	
Biogás producido, m^3/m^3 agua tratada	1,9
CH_4 en el biogás, %	60
Producción eléctrica, $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ agua tratada	3,93
Producción calorífica, $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ agua tratada	5,01

5.5.2.Reducción costes en el sistema SBR

El equipo BRMC-An está diseñado con el objetivo de reducir drásticamente la carga orgánica de un agua residual procedente de un proceso de producción de la industria alimentaria altamente cargada, posteriormente esta agua se enviaría a un sistema de tratamiento biológico aerobio, ya existente, para completar su tratamiento antes del vertido junto con el resto de corrientes menos cargadas de la planta de producción. Además de aumentar la capacidad de tratamiento del sistema de depuración de aguas, para asimilar futuros aumentos de producción sin tener que enfrentarse a problemas técnicos y legales ocasionados por la incapacidad de tratar adecuadamente las aguas producidas, se pretenden a su vez reducir los costes de operación.

Al instalar un equipo BRM-An para el tratamiento de las corrientes más cargadas de una planta de producción de alimentos, se consigue una gran reducción de la DQO total alimentada a los sistemas de tratamiento aerobios (Tabla 5.9). Gracias a esto se consigue aumentar sustancialmente la capacidad de tratamiento de aguas residuales en la planta, y además se consigue una reducción en los costes de operación, especialmente importante en lo que respecta al consumo de oxígeno, que se reduce drásticamente, así como la producción de fangos (Tabla 5.10).

Tabla 5.9. Corrientes de agua residual de entrada al SBR, sin y con sistema BRMC-An previo para el tratamiento de las aguas más contaminadas.

	SBR	SBR^b
Qmax (m ³ /d)	650	650
pH	6,5	7,0
DQO (mg/l)	8900	3000
DQO (kg/d)	5.785	1.950
DBO (mg/l)	8.733	2.982
DBO5 (kg/d)	5.677	1.939
SS (mg/l)	880	298
Nt (mg/l)	135	12
Pt (mg/l)	49	17

^b SBR diseñado con un equipo BRMC-An previo para el tratamiento de las aguas más cargadas.

A los ahorros en el tratamiento biológico, se sumaría el ahorro de la eliminación del tratamiento físico-químico de la corriente tratada al BRMC-An, permitiendo a su vez un aumento de la capacidad de tratamiento de las instalaciones. Las aguas residuales dirigidas al BRM-An únicamente necesitarían como paso previo la eliminación de grueso, sólidos a partir de 1 mm de tamaño, para evitar la obstrucción de los canales de las membranas.

Tabla 5.10. Diseño de las 2 configuraciones de SBR y costes de operación asociados. Diseño realizado de acuerdo con los estándares alemanes ATV-DVWK-A 131E y DWA-M 210.

	SBR	BRMC-An^a	SBR^b	BRMC-An^a +SBR
Temp, °C	Ambiente	35	Ambiente	
TRS, días	12	70	12	
Nº reactores	2	1	2	
Vol. reactor, m ³	4000	3000	1500	4500
TRH, días	6,1	6	2,3	
FeCl ₃ , kg/día	0	420	0	420
NaOH, kg/día	750	950	250	1200
Producción de fangos, kg/día	2600	980	900	1880
Necesidad oxígeno, kgO ₂ /h	1200	0	350	350

^a El equipo BRMC-An está diseñado con un caudal de entrada superior al actual. Actualmente la corriente de aguas altamente cargadas es de 200 m³/día, mientras que para el diseño se consideran 400 m³/día considerando futuros aumentos en la producción.

^b SBR diseñado con un equipo BRMC-An previo para el tratamiento de la aguas más cargadas.

6. CONCLUSIONES

En esta tesis doctoral se estudió el tratamiento de aguas residuales altamente cargadas procedentes de la industria alimentaria mediante un sistema BRM anaerobio con membranas cerámicas. El objetivo fue el desarrollo de un sistema viable capaz de reducir la carga de aguas con alta concentración de materia orgánica, desde un punto de vista en el que el ahorro energético y el menor impacto ambiental son protagonistas. Para el desarrollo del equipo BRM anaerobio se tuvo que estudiar, por un lado, el comportamiento del biorreactor en la degradación de las aguas residuales alimentadas y, por otra parte, el rendimiento de las membranas tubulares cerámicas instaladas fuera del reactor.

El rendimiento del biorreactor anaerobio se analizó desde el punto de vista de la capacidad de eliminación de la materia orgánica, así como desde la capacidad de generación de biogás con alta concentración de metano, para su aprovechamiento energético y así la reducción de los costes de operación de la planta.

Las investigaciones realizadas en esta tesis doctoral han permitido obtener las siguientes conclusiones:

- La puesta en marcha del reactor anaerobio es uno de las fases más importantes de todo el proceso de tratamiento anaerobio. Una correcta puesta en marcha permite el desarrollo de los distintos grupos de microorganismos. Para ello es fundamental el control del pH y la alcalinidad, principalmente. El fallo en el control del pH hicieron que en el biorreactor de la planta semi-industrial no se consiguiera aumentar la CV al reactor y tener que reiniciar el proceso.
- El aumento de la CV en el reactor siempre se debe realizar después de alcanzar en este unas condiciones estables, lo cual se puede observar en el porcentaje de eliminación de DQO, la producción de biogás y la concentración de metano en el biogás. Esto quiere decir que la comunidad de microorganismos y la interacción de las distintas especies que la componen ha alcanzado el desarrollo óptimo necesario para las condiciones consideradas. Un aumento de CV puede provocar situaciones de estrés en el reactor y, como consecuencia, un empeoramiento del rendimiento de proceso.
- Para mantener el pH y la alcalinidad estables en el reactor fue necesario agregar una solución tampón a la corriente de alimentación. Normalmente, en las plantas de tratamiento de aguas residuales se emplea NaOH, aunque se observó que empleando NaHCO_3 se conseguía aumentar la producción de biogás y la concentración de CH_4 en este.
- El sistema de membranas instalado junto con el biorreactor consiguió una retención de sólidos dentro del reactor del 100%, gracias a lo cual, el arranque del sistema se acelera. También se consiguen altas concentraciones de sólidos en el reactor, con un TRS de hasta 100 días, mientras que el TRH es de solo unas horas.
- Trabajando en el biorreactor con una alta concentración de sólidos se consiguen alcanzar elevadas CV, de hasta 5 trabajando con aguas residuales industriales, y una eliminación de la DQO superior al 90%. Así, se consiguió reducir la carga contaminante del agua residual de 35 kg DQO/m³ a 1-2 kg DQO/m³.
- Debido a diversas causas, se pueden producir fenómenos de estrés en el reactor. Estas situaciones se identifican por una caída del pH en el biorreactor y por el

aumento de la DQO en el permeado, causado por una acumulación de AGV. La forma más eficaz de recuperar el fango anaerobio en estos casos es reducir la carga de alimentación o incluso parar la alimentación durante un tiempo en el que el fango por si mismo será capaz de eliminar el exceso de AGV acumulados, y se podrá recuperar el funcionamiento normal de la planta.

- Es frecuente la formación de espumas en los reactores biológicos, pero en los equipos BRM anaerobios. Estas espumas pueden ser muy problemáticas y afectar al funcionamiento de las membranas. La forma más eficaz de evitarlas es la implementación de un protocolo de trabajo para impedir picos de CV al reactor o la entrada de aguas residuales en condiciones problemáticas. Una vez formadas las espumas se pueden eliminar empleando distintas técnicas, como la reducción de la alimentación al reactor o el empleo de antiespumantes.
- La producción de biogás en los tratamientos anaerobios es una de sus grandes ventajas, por el potencial de producción de energía. Sin embargo, cuando el biogás contiene altas concentraciones de H_2S , el cual es corrosivo, no se puede emplear en cámaras de combustión para producir energía. La adición al reactor de $0,03-0,06 \text{ kgFeCl}_3/\text{kgDQO}_{\text{alimentada}}$ consigue reducir con gran rapidez el H_2S del biogás dentro de valores aceptables para su uso como combustible.

La parte más importante para determinar la viabilidad de un sistema BRM anaerobio es, actualmente, el sistema de filtración, ya que los sistemas anaerobios producen grandes complicaciones en las membranas por las características del fango. El ensuciamiento de las membranas es, por lo tanto, el mayor problema al trabajar con un sistema BRM y su control es fundamental para poder trabajar con esta tecnología. A lo largo de esta experimentación se consiguió desarrollar un sistema de filtración eficaz y con largos periodos de filtración a altos caudales y bajas pérdidas de presión en el sistema.

- Las membranas instaladas en los equipos BRM de laboratorio y semi-industrial eran tubulares y se encontraban fuera del biorreactor, la filtración se conseguía gracias a la presión generada en el lado del lodo de la membrana, al circular este a alta velocidad de flujo cruzado. La alta VFC consigue un mayor control del

ensuciamiento de las membranas al desprender parte de la suciedad acumulada en las membranas.

- Para mantener controlado el ensuciamiento de las membranas mantener la concentración de sólidos en el biorreactor en los valores óptimos de operación es fundamental. Es necesario llegar a un compromiso entre la concentración de SS óptima para el proceso de degradación anaerobia y la concentración de SS máxima para asegurar un buen rendimiento y durabilidad de las membranas. En el BRM de laboratorio, se observó cómo trabajar por encima de la concentración de SS óptima para las membranas (20 g/L) produce un rápido aumento de la PTM en la filtración (mayor gasto energético en la filtración) y una menor vida de las membranas.
- La implantación de un sistema de contralavado de las membranas también es un factor fundamental para mantener las presiones de trabajo en el sistema estables y alargar la vida de las membranas. No fue posible trabajar en periodos largos sin un sistema de contralavado activo, mientras que trabajando con contralavado la PTM se mantenía estable incluso trabajando con caudales de permeado altos (40-45 L/m²/h).
- Las membranas cerámicas tubulares mostraron una gran capacidad de filtración en las pruebas de *flux-step*, tanto en el equipo de laboratorio como en el semi-industrial se alcanzaron capacidades máximas por encima de 40 L/m²/h con PTM en torno a 0,5 bares.
- En la experimentación se alcanzaron durante largos periodos de tiempo filtraciones similares a las conseguidas en las pruebas de *flux-step* de manera estable. Se trabajó con caudales de permeado entre 40 y 45 L/m²/h de forma estable, gracias al control de la concentración de SS en el reactor, evitando que superasen los 20 g/L y a la implantación de un sistema de contralavado periódico para eliminar parte de la costra de ensuciamiento formada sobre la membrana.
- Se realizaron pruebas con 3 tipos de membranas cerámicas, probando distintos materiales y tamaños de poros para la selección de la membrana más adecuada para un sistema de tratamiento de aguas residuales industriales. La selección del tipo de membrana se realizó en función de la capacidad de filtración (permeabilidad), la

resistencia al ensuciamiento y la capacidad de recuperación de la membrana mediante limpieza química. La membrana de ZrO_2 de 300 kDa fue considerada la más óptima para el sistema BRM, especialmente por su mayor capacidad de resistencia al ensuciamiento.

- Las membranas cerámicas debido a su composición son capaces de soportar el ataque químico de compuestos fuertemente ácidos y alcalinos. Esto permite realizar lavados químicos más agresivos cuando corresponde. Después de los lavados químicos se consiguió recuperar el rendimiento de las membranas al 100%, consiguiendo así alargar la vida de las membranas.
- De la autopsia realizada a las membranas se observó que los principales responsables del ensuciamiento son compuestos orgánicos, y que los residuos inorgánicos en la membrana son muy bajos. Estos residuos orgánicos son principalmente secreciones celulares y restos de células muertas. Debido a la característica del ensuciamiento de las membranas el principalmente agente empleado en las limpiezas químicas debe ser un compuesto alcalino.
- La configuración del sistema de filtración de la planta semi-industrial con 4 cartuchos en serie y 7 membranas en cada cartucho se mostró más eficaz, ya que fue capaz de alcanzar caudales de filtración superiores al sistema de membranas de la planta de laboratorio (45-50 L/m²/h) trabajando con mejor VFC (2 m/s, por 3 m/s en la planta de laboratorio).

Desde el punto de vista económico se diseñó un equipo con un reducido impacto en cuanto a las necesidades de espacio para su instalación, así como por los requerimientos energéticos y económicos.

- La instalación de un BRMC-An para el tratamiento de las aguas residuales más cargadas antes de un equipo SBR para el tratamiento final de estas aguas y otras corrientes menos cargadas de la planta consiguen una importante reducción de las necesidades de oxígeno en el sistema y una reducción en la producción de fangos.

- Además, se consigue aumentar la capacidad de tratamiento de la planta, que sería capaz de asimilar futuros aumentos de producción en la planta sin tener problemas para su correcto tratamiento antes del vertido.

Se consiguió reducir satisfactoriamente la DQO de un agua residual industrial con muy alta carga orgánica en más de un 90% y una CV de hasta 5 kgDQO/m³/día gracias a la combinación exitosa de un biorreactor anaerobio y un sistema de filtración con membranas cerámicas. Esta combinación permite aprovechar las ventajas que ofrecen los sistemas de tratamiento anaerobios, especialmente la no necesidad de aplicar aireación y la obtención de biogás con alta concentración de metano para la generación de energía. Por otro lado, este tratamiento combinado permite mejorar el rendimiento de un sistema anaerobio tradicional gracias a la retención de los sólidos en suspensión dentro del reactor, consiguiendo trabajar con altas TRS. Con esta combinación se consigue reducir el tamaño del reactor y los costes de operación gracias al ahorro en compuestos químicos, en aireación, generación de lodos y el aprovechamiento del biogás producido para obtener energía.

7. REFERENCIAS

- Akram, A. and D. C. Stuckey (2008). "Flux and performance improvement in a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) using powdered activated carbon (PAC)." Process Biochemistry **43**(1): 93-102.
- Allie, Z., E. Jacobs, A. Maartens and P. Swart (2003). "Enzymatic cleaning of ultrafiltration membranes fouled by abattoir effluent." Journal of membrane science **218**(1): 107-116.
- Angelakis, A. N. and L. Bontoux (2001). "Wastewater reclamation and reuse in Eureau countries." Water Policy **3**(1): 47-59.
- Appels, L., J. Baeyens, J. Degreè and R. Dewil (2008). "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge." Progress in Energy and Combustion Science **34**(6): 755-781.
- Aquino, S. F., A. Y. Hu, A. Akram and D. C. Stuckey (2006). "Characterization of dissolved compounds in submerged anaerobic membrane bioreactors (SAMBRs)." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **81**(12): 1894-1904.

- Bekir Ersu, C., S. K. Ong, E. Arslankaya and P. Brown (2008). "Comparison of recirculation configurations for biological nutrient removal in a membrane bioreactor." Water Research **42**(6–7): 1651-1663.
- Berkowitz, D. E., M. Malagié, G. Jensen, J. G. D. L. Smith, J. J. Svagr, J. Spiegel, M. J. Fagel, T. Ashdown, M. Smukowski and N. Brusk (2012). Industria alimentaria, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT).
- Boe, K. and I. Angelidaki (2006). Online monitoring and control of the biogas process, Technical University of Denmark Danmarks Tekniske Universitet, Department of Systems Biology Institut for Systembiologi.
- Bohdziewicz, J., E. Neczaj and A. Kwarciak (2008). "Landfill leachate treatment by means of anaerobic membrane bioreactor." Desalination **221**(1-3): 559-565.
- Boušková, A., M. Dohanyos, J. E. Schmidt and I. Angelidaki (2005). "Strategies for changing temperature from mesophilic to thermophilic conditions in anaerobic CSTR reactors treating sewage sludge." Water Research **39**(8): 1481-1488.
- Brubacher, T. (2002). "Dry corn milling: an introduction." Technical Bulletins. International Association of Operative Millers: 7857-7860.
- Cadi, Z., H. Huyard, J. Manem and R. Moletta (1994). "Anaerobic-digestion of a synthetic waste-water containing starch by a membrane reactor." Environmental Technology **15**(11): 1029-1039.
- Colmenar-Santos, A., G. Zarzuelo-Puch, D. Borge-Diez and C. García-Diéguez (2016). "Thermodynamic and exergoeconomic analysis of energy recovery system of biogas from a wastewater treatment plant and use in a Stirling engine." Renewable Energy **88**: 171-184.
- Cortez, S., P. Teixeira, R. Oliveira and M. Mota (2008). "Rotating biological contactors: a review on main factors affecting performance." Reviews in Environmental Science and Bio/Technology **7**(2): 155-172.
- Chan, Y. J., M. F. Chong, C. L. Law and D. G. Hassell (2009). "A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater." Chemical Engineering Journal **155**(1–2): 1-18.
- Charfi, A., N. Ben Amar and J. Harmand (2012). "Analysis of fouling mechanisms in anaerobic membrane bioreactors." Water Research **46**(8): 2637-2650.
- Charles, W., R. Cord-Ruwisch, G. Ho, M. Costa and P. Spencer (2006). "Solutions to a combined problem of excessive hydrogen sulfide in biogas and struvite scaling." Water Science & Technology **53**(6): 203-210.
- Chiemchaisri, C., Y. K. Wong, T. Urase and K. Yamamoto (1993). "Organic stabilisation and nitrogen removal in a membrane separation bioreactor for domestic wastewater treatment." Filtration & Separation **30**(3): 247-240.

- Cho, B. and A. Fane (2002). "Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor." Journal of membrane science **209**(2): 391-403.
- Choo, K.-H. and C.-H. Lee (1996). "Membrane fouling mechanisms in the membrane-coupled anaerobic bioreactor." Water Research **30**(8): 1771-1780.
- Choo, K., I. Kang, S. Yoon, H. Park, J. Kim, S. Adiya and C. Lee (2000). "Approaches to membrane fouling control in anaerobic membrane bioreactors." Water science and technology **41**(10-11): 363-371.
- Christian, S., S. Grant, D. Wilson, P. McCarthy, D. Mills and M. Kolakowski (2010). "The First Two Years of Full-Scale Anaerobic Membrane Bioreactor (Anmbr) Operation Treating a High Strength Industrial Wastewater at Kens Foods Inc." Proceedings of the Water Environment Federation **2010**(13): 4019-4033.
- Damayanti, A., Z. Ujang and M. Salim (2011). "The influenced of PAC, zeolite, and Moringa oleifera as biofouling reducer (BFR) on hybrid membrane bioreactor of palm oil mill effluent (POME)." Bioresource technology **102**(6): 4341-4346.
- De la Rubia, M., L. Romero, D. Sales and M. Perez (2005). "Temperature conversion (mesophilic to thermophilic) of municipal sludge digestion." AIChE journal **51**(9): 2581-2586.
- de Lemos Chernicharo, C. A. (2007). Anaerobic reactors, IWA publishing.
- Demirel, B., O. Yenigun and T. T. Onay (2005). "Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review." Process Biochemistry **40**(8): 2583-2595.
- Elmaleh, S. and L. Abdelmoumni (1997). "Cross-flow filtration of an anaerobic methanogenic suspension." Journal of Membrane Science **131**(1-2): 261-274.
- Forster-Carneiro, T., M. Pérez and L. Romero (2008). "Anaerobic digestion of municipal solid wastes: Dry thermophilic performance." Bioresource technology **99**(17): 8180-8184.
- Gander, M., B. Jefferson and S. Judd (2000). "Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations." Separation and Purification Technology **18**(2): 119-130.
- Gannoun, H., H. Bouallagui, A. Okbi, S. Sayadi and M. Hamdi (2009). "Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of biologically pretreated abattoir wastewaters in an upflow anaerobic filter." Journal of hazardous materials **170**(1): 263-271.
- Gao, D.-W., T. Zhang, C.-Y. Y. Tang, W.-M. Wu, C.-Y. Wong, Y. H. Lee, D. H. Yeh and C. S. Criddle (2010). "Membrane fouling in an anaerobic membrane bioreactor: Differences in relative abundance of bacterial species in the membrane foulant layer and in suspension." Journal of Membrane Science **364**(1-2): 331-338.

- Gao, W., H. Lin, K. Leung, H. Schraft and B. Liao (2011). "Structure of cake layer in a submerged anaerobic membrane bioreactor." Journal of membrane science **374**(1): 110-120.
- Gao, W. J., H. Lin, K. Leung and B. Liao (2010). "Influence of elevated pH shocks on the performance of a submerged anaerobic membrane bioreactor." Process Biochemistry **45**(8): 1279-1287.
- Gómez, M., L. Dvořák, I. Růžicková, M. Holba and J. Wanner (2012). "Operational experience with a seasonally operated full-scale membrane bioreactor plant." Bioresource Technology **121**: 241-247.
- Grady Jr, C. L., G. T. Daigger, N. G. Love and C. D. Filipe (2011). Biological wastewater treatment, CRC press.
- Gwirtz, J. A. and M. N. Garcia-Casal (2014). "Processing maize flour and corn meal food products." Annals of the New York Academy of Sciences **1312**(1): 66-75.
- He, Y., P. Xu, C. Li and B. Zhang (2005). "High-concentration food wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor." Water Research **39**(17): 4110-4118.
- Henze, M., P. Harremoës, J. la Cour Jansen and E. Arvin (2001). Wastewater treatment: biological and chemical processes, Springer Science & Business Media.
- Herrera-Robledo, M., J. Morgan-Sagastume and A. Noyola (2010). "Biofouling and pollutant removal during long-term operation of an anaerobic membrane bioreactor treating municipal wastewater." Biofouling **26**(1): 23-30.
- Hoinkis, J., S. A. Deowan, V. Panten, A. Figoli, R. R. Huang and E. Drioli (2012). "Membrane Bioreactor (MBR) Technology – a Promising Approach for Industrial Water Reuse." Procedia Engineering **33**: 234-241.
- Hu, A. Y. and D. C. Stuckey (2007). "Activated carbon addition to a submerged anaerobic membrane bioreactor: effect on performance, transmembrane pressure, and flux." Journal of environmental engineering **133**(1): 73-80.
- Hütter, M., A. Kramer-Schafhalter and B. Mayr (2000). "Integration of membrane technology in communal wastewater treatment: operation and cost analysis." European Water Management **3**(3): 33-42.
- Hwang, B.-K., W.-N. Lee, K.-M. Yeon, P.-K. Park, C.-H. Lee, i.-S. Chang, A. Drews and M. Kraume (2008). "Correlating TMP increases with microbial characteristics in the bio-cake on the membrane surface in a membrane bioreactor." Environmental science & technology **42**(11): 3963-3968.
- Ike, M., D. Inoue, T. Miyano, T. T. Liu, K. Sei, S. Soda and S. Kadoshin (2010). "Microbial population dynamics during startup of a full-scale anaerobic digester treating industrial food waste in Kyoto eco-energy project." Bioresource Technology **101**(11): 3952-3957.

- Jeison, D. and J. Van Lier (2007). "Thermophilic treatment of acidified and partially acidified wastewater using an anaerobic submerged MBR: Factors affecting long-term operational flux." Water research **41**(17): 3868-3879.
- Jeison, D. and J. B. van Lier (2007). "Cake formation and consolidation: main factors governing the applicable flux in anaerobic submerged membrane bioreactors (AnSMBR) treating acidified wastewaters." Separation and Purification Technology **56**(1): 71-78.
- Kanai, M., V. Ferre, S. Wakahara, T. Yamamoto and M. Moro (2010). "A novel combination of methane fermentation and MBR—Kubota Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor process." Desalination **250**(3): 964-967.
- Khan, A. A., R. Z. Gaur, V. K. Tyagi, A. Khursheed, B. Lew, I. Mehrotra and A. A. Kazmi (2011). "Sustainable options of post treatment of UASB effluent treating sewage: A review." Resources, Conservation and Recycling **55**(12): 1232-1251.
- Kim, J., C.-H. Lee and K.-H. Choo (2007). "Control of struvite precipitation by selective removal of NH_4^+ with dialyzer/zeolite in an anaerobic membrane bioreactor." Applied Microbiology and Biotechnology **75**(1): 187-193.
- Kobayashi, T., D. Yasuda, Y.-Y. Li, K. Kubota, H. Harada and H.-Q. Yu (2009). "Characterization of start-up performance and archaeal community shifts during anaerobic self-degradation of waste-activated sludge." Bioresource Technology **100**(21): 4981-4988.
- Kondusamy, D. and A. S. Kalamdhad (2014). "Pre-treatment and anaerobic digestion of food waste for high rate methane production – A review." Journal of Environmental Chemical Engineering **2**(3): 1821-1830.
- Le-Clech, P. (2010). "Membrane bioreactors and their uses in wastewater treatments." Applied Microbiology and Biotechnology **88**(6): 1253-1260.
- Le-Clech, P., V. Chen and T. A. G. Fane (2006). "Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment." Journal of Membrane Science **284**(1–2): 17-53.
- Lesjean, B. and E. H. Huisjes (2008). "Survey of the European MBR market: trends and perspectives." Desalination **231**(1–3): 71-81.
- Lettinga, G. (1995). "Anaerobic-digestion and waste-water treatment systems." Antonie Van Leeuwenhoek International Journal of General and Molecular Microbiology **67**(1): 3-28.
- Liao, B. Q., J. T. Kraemer and D. M. Bagley (2006). "Anaerobic membrane bioreactors: Applications and research directions." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **36**(6): 489-530.
- Limei, B., S. Yuming and S. Xingbin (2009). "A Review on Expanded Granular Sludge Bed (EGSB) Reactor Treating Organic Wastewater [J]." Environmental Science and Management **1**: 026.

- Lin, H., B.-Q. Liao, J. Chen, W. Gao, L. Wang, F. Wang and X. Lu (2011). "New insights into membrane fouling in a submerged anaerobic membrane bioreactor based on characterization of cake sludge and bulk sludge." Bioresource technology **102**(3): 2373-2379.
- Lin, H., W. Peng, M. Zhang, J. Chen, H. Hong and Y. Zhang (2013). "A review on anaerobic membrane bioreactors: Applications, membrane fouling and future perspectives." Desalination **314**: 169-188.
- Lin, H., K. Xie, B. Mahendran, D. Bagley, K. Leung, S. Liss and B. Liao (2009). "Sludge properties and their effects on membrane fouling in submerged anaerobic membrane bioreactors (SAnMBRs)." Water Research **43**(15): 3827-3837.
- Liu, Y. Y. and R. J. Haynes (2011). "Origin, Nature, and Treatment of Effluents From Dairy and Meat Processing Factories and the Effects of Their Irrigation on the Quality of Agricultural Soils." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **41**(17): 1531-1599.
- Mahendran, B., H. Lin, B. Liao and S. N. Liss (2010). "Surface properties of biofouled membranes from a submerged anaerobic membrane bioreactor after cleaning." Journal of Environmental Engineering **137**(6): 504-513.
- Malamis, S., E. Katsou, D. Chazilias and M. Loizidou (2009). "Investigation of Cr (III) removal from wastewater with the use of MBR combined with low-cost additives." Journal of Membrane Science **333**(1): 12-19.
- Martin-Garcia, I., V. Monsalvo, M. Pidou, P. Le-Clech, S. Judd, E. McAdam and B. Jefferson (2011). "Impact of membrane configuration on fouling in anaerobic membrane bioreactors." Journal of membrane science **382**(1): 41-49.
- Martin, I., M. Pidou, A. Soares, S. Judd and B. Jefferson (2011). "Modelling the energy demands of aerobic and anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment." Environmental Technology **32**(9): 921-932.
- Maya-Altamira, L., A. Baun, I. Angelidaki and J. E. Schmidt (2008). "Influence of wastewater characteristics on methane potential in food-processing industry wastewaters." Water Research **42**(8-9): 2195-2203.
- McMahon, K. D., D. D. Zheng, A. J. M. Stams, R. I. Mackie and L. Raskin (2004). "Microbial population dynamics during start-up and overload conditions of anaerobic digesters treating municipal solid waste and sewage sludge." Biotechnology and Bioengineering **87**(7): 823-834.
- Mladenovska, Z. and B. K. Ahring (2000). "Growth kinetics of thermophilic *Methanosarcina* spp. isolated from full-scale biogas plants treating animal manures." FEMS microbiology ecology **31**(3): 225-229.
- Moeller, L., K. Görsch, R. A. Müller and A. Zehnsdorf (2012). "Formation and suppression of foam in biogas plants-practical experiences." Agricultural Engineering (Landtechnik) **67**(2): 110-113.

- Molinos-Senante, M., F. Hernández-Sancho and R. Sala-Garrido (2011). "Cost-benefit analysis of water-reuse projects for environmental purposes: A case study for Spanish wastewater treatment plants." Journal of Environmental Management **92**(12): 3091-3097.
- Nagata, N., K. J. Herouvis, D. M. Dziewulski and G. Belfort (1989). "Cross-flow membrane microfiltration of a bacteriol fermentation broth." Biotechnology and bioengineering **34**(4): 447-466.
- Powar, A., V. S. Kore, S. V. Kore and G. S. Kulkarni (2013). "Review on application of UASB technology for wastewater treatment." Int. J. Adv. Sci. Eng. Technol **2**: 125-133.
- Puyol, D., A. Mohedano, J. Sanz and J. Rodriguez (2009). "Comparison of UASB and EGSB performance on the anaerobic biodegradation of 2, 4-dichlorophenol." Chemosphere **76**(9): 1192-1198.
- Ranade, V. V. and V. M. Bhandari (2014). Industrial wastewater treatment, recycling and reuse, Butterworth-Heinemann.
- Rehm, H., G. Reed, A. Puhler and P. Stadler (2000). "Biotechnology, vol. 11A: Environmental processes I." Wiley, New York.
- Rooney, L., S. Serna-Saldivar, P. White and L. Johnson (2003). "Food use of whole corn and dry-milled fractions." Corn: chemistry and technology(Ed. 2): 495-535.
- Saddoud, A., M. Ellouze, A. Dhouib and S. Sayadi (2006). "A comparative study on the anaerobic membrane bioreactor performance during the treatment of domestic wastewaters of various origins." Environmental technology **27**(9): 991-999.
- Saddoud, A., I. Hassaïri and S. Sayadi (2007). "Anaerobic membrane reactor with phase separation for the treatment of cheese whey." Bioresource Technology **98**(11): 2102-2108.
- Sánchez, E., R. Borja, L. Travieso, A. Martín and M. F. Colmenarejo (2005). "Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary upflow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste." Bioresource Technology **96**(3): 335-344.
- Saravanan, V. and T. R. Sreekrishnan (2006). "Modelling anaerobic biofilm reactors—A review." Journal of Environmental Management **81**(1): 1-18.
- Sentürk, E., M. Ince and G. O. Engin (2010). "Treatment efficiency and VFA composition of a thermophilic anaerobic contact reactor treating food industry wastewater." Journal of hazardous materials **176**(1-3): 843-848.
- Singh, M. and R. Srivastava (2011). "Sequencing batch reactor technology for biological wastewater treatment: a review." Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering **6**(1): 3-13.

- Skouteris, G., D. Hermosilla, P. López, C. Negro and Á. Blanco (2012). "Anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment: A review." Chemical Engineering Journal **198–199**: 138-148.
- Speece, R. E. (1983). "Anaerobic biotechnology for industrial wastewater-treatment." Environmental Science & Technology **17**(9): A416-A427.
- Suwannopadol, S., G. Ho and R. Cord-Ruwisch (2012). "Distribution of methanogenic potential in fractions of turf grass used as inoculum for the start-up of thermophilic anaerobic digestion." Bioresource technology **117**: 124-130.
- Switzenbaum, M. S., E. Giraldo-Gomez and R. F. Hickey (1990). "Monitoring of the anaerobic methane fermentation process." Enzyme and Microbial Technology **12**(10): 722-730.
- Te Poele, S. and J. Van der Graaf (2005). "Enzymatic cleaning in ultrafiltration of wastewater treatment plant effluent." Desalination **179**(1-3): 73-81.
- Tian, Z., Y. Zhang, Y. Li, Y. Chi and M. Yang (2015). "Rapid establishment of thermophilic anaerobic microbial community during the one-step startup of thermophilic anaerobic digestion from a mesophilic digester." Water research **69**: 9-19.
- Turovskiy, I. S. and P. Mathai (2006). Wastewater sludge processing, John Wiley & Sons.
- van Haandel, A. C. and J. G. van der Lubbe (2012). Handbook of biological wastewater treatment: design and optimisation of activated sludge systems, IWA Publishing.
- Vyrides, I. and D. Stuckey (2009). "Saline sewage treatment using a submerged anaerobic membrane reactor (SAMBR): effects of activated carbon addition and biogas-sparging time." water research **43**(4): 933-942.
- Waldron, K. W. (2009). Handbook of waste management and co-product recovery in food processing, Elsevier.
- Wen, X., P. Sui and X. Huang (2008). "Exerting ultrasound to control the membrane fouling in filtration of anaerobic activated sludge—mechanism and membrane damage." Water science and technology **57**(5): 773-779.
- Würsch, P., S. Del Vedovo and B. Koellreutter (1986). "Cell structure and starch nature as key determinants of the digestion rate of starch in legume." The American journal of clinical nutrition **43**(1): 25-29.
- Xu, M., X. Wen, X. Huang and Y. Li (2010). "Membrane fouling control in an anaerobic membrane bioreactor coupled with online ultrasound equipment for digestion of waste activated sludge." Separation Science and Technology **45**(7): 941-947.

- Yamato, N., K. Kimura, T. Miyoshi and Y. Watanabe (2006). "Difference in membrane fouling in membrane bioreactors (MBRs) caused by membrane polymer materials." Journal of Membrane Science **280**(1-2): 911-919.
- Yang, S., F. Yang, Z. Fu, T. Wang and R. Lei (2010). "Simultaneous nitrogen and phosphorus removal by a novel sequencing batch moving bed membrane bioreactor for wastewater treatment." Journal of Hazardous Materials **175**(1): 551-557.
- Yoon, S., I. Kang and C. Lee (1999). "Fouling of inorganic membrane and flux enhancement in membrane-coupled anaerobic bioreactor." Separation science and technology **34**(5): 709-724.
- Yue, X., Y. K. K. Koh and H. Y. Ng (2015). "Effects of dissolved organic matters (DOMs) on membrane fouling in anaerobic ceramic membrane bioreactors (AnCMBRs) treating domestic wastewater." Water Research **86**: 96-107.
- Zhang, J., H. C. Chua, J. Zhou and A. G. Fane (2006). "Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors." Journal of Membrane Science **284**(1-2): 54-66.
- Zhang, J., S. I. Padmasiri, M. Fitch, B. Norddahl, L. Raskin and E. Morgenroth (2007). "Influence of cleaning frequency and membrane history on fouling in an anaerobic membrane bioreactor." Desalination **207**(1-3): 153-166.
- Zheng, X., Y. Zhou, S. Chen, H. Zheng and C. Zhou (2010). "Survey of MBR market: Trends and perspectives in China." Desalination **250**(2): 609-612.